**Załącznik 5**

**Autoreferat w języku polskim**

1. Imię i Nazwisko ..... 3
2. Posiadane stopnie naukowe, dyplomy ..... 3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych. 3
4. Wskazanie osiągnięcia, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. Pkt 2b Ustawy. ..... 3
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego ..... 3
4.2. Lista prac będących podstawą osiągnięcia naukowego ..... 4
4.3. Wprowadzenie ..... 5
4.4. Cel ..... 7
5. Kluczowe punkty projektu ..... 8
6. Omówienie problemów związanych z głównymi osiągnięciami naukowymi ..... 10
6.1. Sąsiedztwo atomów Al w strukturze MFI jako kluczowy czynnik w kontrolowaniu przemiany propenu i etanolu ..... 10
6.1.1. Oligomeryzacja propenu przy użyciu MFI z określoną dystrybucją atomów Al ..... 10
6.1.2. Wpływ jednostek AlSiSiAl (par glinowych) w strukturze MFI na transformację etanolu ..... 15
6.2. Struktura i reaktywność centrów żelazowych w Fe-FER aktywnych w rozkładzie $N_2O$. Analiza z wykorzystaniem spektroskopii Mössbauera ..... 17
6.3. Wysokotemperaturowy rozkład $N_2O$. Rola matrycy zeolitowej w stabilizacji żelazowych centrów aktywnych ..... 24
6.4. Binuklearne struktury metali przejściowych stabilizowane w FER jako centra aktywne w rozszczepieniu $N_2O$ i utlenianiu metanu. ..... 27
6.5. Rozszczepienie tlenu molekularnego i bezpośrednie utlenianie metanu do metanolu na binuklearnych centrach Fe w FER ..... 30
6.6. Podsumowanie głównych osiągnięć naukowych ..... 33
6.6.1. Najważniejsze osiągnięcia naukowe ..... 36
6.7. Plany badawcze na przyszłość ..... 37
7. Inne osiągnięcia naukowe ..... 38
7.1. Analiza organizacji atomów Al w zeolitach ..... 38
7.2. Utlenianie węglowodorów i hydroizomeryzacja n-heksanu na katalizatorach zeolitowych ..... 39
7.3. Stabilność strukturalna katalizatorów żelazowych na bazie tlenku glinu ..... 40

w wysokotemperaturowym rozkładzie $N_2O$ ..... 40

7.4. Struktura form Fe w MFI i ich aktywność w utleniającym odwodornieniu propanu i w rozkładzie $N_2O$. ..... 41

7.5. Rozkład $N_2O$ i selektywna katalityczna redukcja $NO_x$ przy użyciu amoniaku. Rola dystrybucji atomów glinu w stabilizacji centrów żelazowych w zeolicie MFI. ..... 41

7.6. Kataliza homogeniczna ..... 42

8. Bibliografia ..... 42

## 1. Imię i Nazwisko: Edyta Tabor

## 2. Posiadane stopnie naukowe, dyplomy

14. 11. 2007 Stopień naukowy **doktora** nauk chemicznych, Kraków 2007, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk promotor prof. dr hab. Jerzy Haber, tytuł rozprawy: „*Porównanie aktywności katalitycznej metaloporfiryn i ich kompleksów μ-okso w utlenianiu węglowodorów*."

26. 06. 2003 Dyplom **magistra**, Kraków 2003, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, promotor prof. dr hab. Zbigniew Sojka, tytuł rozprawy: „*Oddziaływanie NOx i $O_2$ z powierzchnią tlenku cyrkonu, ceru i mieszanych tlenków cerowo-cyrkonowych*"

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

A. 2019-obecnie – **Starszy pracownik naukowy**, Zastępca Kierownika grupy: Wydział Dynamiki i Syntezy w Katalizie Instytutu Chemii Fizycznej J. Heyrovský w Pradze, Republika Czeska.
B. 2011-2019 – **Młodszy pracownik naukowy**, Wydział Dynamiki i Syntezy w Katalizie Instytutu Chemii Fizycznej J. Heyrovský w Pradze, Republika Czeska.;
C. 2008-2011 – **Postdoc,** Wydział Dynamiki i Syntezy w Katalizie Instytutu Chemii Fizycznej J. Heyrovský w Pradze, Republika Czeska.

## 4. Wskazanie osiągnięcia, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. Pkt 2b Ustawy

### 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

**Centra aktywne w katalizatorach zeolitowych: analiza na poziomie atomowym metodą FTIR i spektroskopii Mössbauera**

## 4.2. Lista prac będących podstawą osiągnięcia naukowego

**H1 E. Tabor (autor korespondencyjny)**, M. Bernauer, B. Wichterlová, J. Dedecek, Enhancement of propene oligomerization and aromatization by proximate protons in zeolites; FTIR study of the reaction pathway in ZSM-5. *Catalysis Science and Technology* 9 (2019) 4262-4275, Royal Society of Chemistry, doi:10.1039/c9cy00929a, **IF 5.726**, MNiSW 140.

**H2**. J. Dedecek, **E. Tabor (autor korespondencyjny)**, S. Sklenak, Tuning the Aluminum Distribution in Zeolites to Increase their Performance in Acid-Catalyzed Reactions. *ChemSusChem* 12 (2019) 556-576, Wiley-VCH, doi:10.1002/cssc.201801959, **IF 7.962**, MNiSW 140.

**H3**. M. Bernauer, **E. Tabor**, V. Pashkova, D. Kaucky, Z. Sobalik, B. Wichterlova, J. Dedecek, Proton proximity - New key parameter controlling adsorption, desorption and activity in propene oligomerization over H-MFI zeolites. *Journal of Catalysis* 344 (2016) 157-172, Elsevier, doi:10.1016/j.jcat.2016.09.025, **IF 7.723**, MNiSW 140.

**H4**. K. Gołąbek, **E. Tabor**, V. Pashkova, J. Dedecek, K. Tarach, K. Góra-Marek, The proximity of aluminium atoms influences the reaction pathway of ethanol transformation over zeolite MFI. *Communications Chemistry* 3: 25 (2020), Nature Research, doi:10.1038/s42004-020 0268-3, **IF 4.523**, MNiSW 20.

**H5. E. Tabor**, K. Zaveta, N. K. Sathu, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, Characterization of iron cationic sites in FER using Mössbauer spectroscopy. *Catalysis Today* 169 (2011)16-23, Elsevier, doi:10.1016/j.cattod.2010.09.017, **IF 4.950**, MNiSW 140.

**H6. E. Tabor**, K. Zaveta, N. K. Sathu, A. Vondrova, P. Sazama, Z. Sobalik, $N_2O$ decomposition over Fe-FER: A Mossbauer study of the active sites. *Catalysis Today* 175 (2011) 238-244, Elsevier, doi:10.1016/j.cattod.2011.04.024, **IF 4.950**, MNiSW 140.

**H7**. Z. Sobalik, **E. Tabor (autor korespondencyjny)**, J. Novakova, N. K. Sathu, K. Zaveta, Role of active oxygen and NOx species in $N_2O$ decomposition over Fe-FER. *Journal of Catalysis* 289 (2012)164-170, Elsevier, doi:10.1016/j.jcat.2012.02.007, **IF 7.723**, MNiSW 140.

**H8**. G. Sadovska, **E. Tabor (autor korespondencyjny)**, P. Sazama, M. Lhotka, M. Bernauer, Z. Sobalik, High temperature performance and stability of Fe-FER catalyst for $N_2O$ decomposition. *Catalysis Communications* 89 (2017) 133-137, Elsevier, doi:10.1016/j.catcom.2016.10.029, **IF 3.800**, MNiSW 100.

**H9**. **E. Tabor (autor korespondencyjny)**, K. Mlekodaj, G. Sádovská, M. Bernauer, P. Klein, P. Sazama, J. Dědeček, Z. Sobalík, Structural stability of metal containing FER under the conditions of HT-$N_2O$ decomposition. *Microporous and Mesoporous Materials* 281 (2019) 15-22, Elsevier, doi:10.1016/j.micromeso.2019.02.039, **IF 4.551**, MNiSW 100.

**H10. E. Tabor (autor korespondencyjny)**, G. Sadovska, M. Bernauer, P. Sazama, J. Novakova, V. Fila, T. Kmjec, J. Kohout, K. Zaveta, Z. Sobalik, *Applied Catalysis B-Environmental* Feasibility of application of iron zeolites for high-temperature decomposition of $N_2O$ under real conditions of the technology for nitric acid production. *Applied Catalysis B-Environmental* 240 (2019) 358-366, Elsevier, doi:10.1016/j.apcatb.2017.11.014, **IF 14.470**, MNiSW 200.

**H11**. **E. Tabor**, M. Lemishka, Z. Sobalik, K. Mlekodaj, P. C. Andrikopoulos, J. Dedecek, S. Sklenak, Low-temperature selective oxidation of methane over distant binuclear cationic centers in zeolites. *Communications Chemistry* 2 (2019).71, Nature Research, doi:10.1038/s42004-019-0173-9, **IF 4.523**, MNiSW 20.

**H12**. **E. Tabor**, J. Dedecek, K. Mlekodaj, Z. Sobalik, P. C. Andrikopoulos, S. Sklenak, Dioxygen dissociation over man-made system at room temperature to form the active α-oxygen for methane oxidation. *Science Advances* (2020) 6, American Association for Advancement of Science doi:10.1126/sciadv.aaz9776, **IF 13.116**, MNiSW 200.

## 4.3. Wprowadzenie

Zeolity stanowią największą i najważniejszą grupę heterogenicznych katalizatorów przemysłowych stosowanych tak w przetwórstwie ropy naftowej i węglowodorów (kataliza kwasowo-zasadowa), jak i selektywnym utlenianiu węglowodorów lub redukcji tlenków azotu (kataliza redoks).[1-17] Właściwości katalityczne zeolitów wynikają z unikalnego połączenia składu chemicznego i struktury. Zeolity to krystaliczne mikroporowate glinokrzemiany, zbudowane z tetraedrów $SiO_4$ i $AlO_4^-$, które połączone przez wspólne wierzchołki, tworzą regularny system kanałów lub/i wnęk.[18, 19] Izomorficzne podstawienie atomów Al w szkielecie $SiO_2$ indukuje ujemny ładunek w zeolitowej sieci, który jest równoważony ładunkiem kationów o zróżnicowanych własciwościach: przez protony tworząc kwasowe centra Brønsteda (SiOHAl) będące centrami aktywnymi w katalizie kwasowej lub przez kationy metali przejściowych, które pełnią funkcję centrów aktywnych w katalizie redoksowej.[17-26]

Dzięki trójwymarowej (3D) strukturze mikroporów zeolity charakteruzją się właściwościami kształtoselektywnymi (względem substratów, produktów i stanów przejściowych katalizowanych reakcji) co sprawia, że pretendują do nazwy nanoreaktorów o dobrze zdefiniowanej naturze i dyspersji centrów aktywnych.[27-31] Katalizatory zeolitowe wykazują dużą stabilność mechaniczną, termiczną i chemiczną, a ich produkcja na skalę przemysłową została udokumentowana i jest szeroko praktykowana.[18, 32, 33] Wszystko to sprawia, że zeolity są bardzo interesującymi systemami tak z naukowego punktu widzenia jak i w kontekście ich przemysłowego zastosowania m.in. w

kluczowych obszarach zrównoważonej produkcji chemicznej, takich jak wykorzystanie $CO_2$, metanu i biomasy, czy w końcu przeróbka ropy naftowej (proces fluidalnego krakingu katalitycznego).

Właściwości katalityczne zeolitów są bezpośrednio związane z obecnością atomów Al w ich strukturze. Intensywnie badano rolę ilości atomów Al i ich lokalizację w kanałach zeolitowych na właściwości katalityczne zeolitów w reakcjach kwasowo-zasadowych. Jednakże zdefiniowanie dystrybucji atomów Al w strukturach zeolitowych jak i jej roli zarówno w reakcjach kwasowo-zasadowych, jak i w katalizie redoks jest pionierskim przedsięwzięciem. Badania takie prowadzone są tylko w kilku laboratoriach na całym świecie, wśród których czołową pozycję zajmuje Wydział Dynamiki i Syntezy w Katalizie Instytutu Chemii Fizycznej J. Heyrovský w Pradze.[9, 13, 17, 18, 21, 27-31, 34-43] Wyniki naszych badań potwierdziły, że lokalizacja atomów Al w strukturze zeolitów nie jest przypadkowa i może być kontrolowana już na etapie syntezy.[39, 44] Nasze wyniki eksperymentalne poparte obliczeniami DFT wykazały, że atomy Al w zeolitach wysokokrzemowych (Si/Al > 12) występują głównie w dwóch lokalizacjach - jeden atom Al w pierścieniu zeolitu (pojedynczy atom, izolowany Al) lub dwa atomy Al w sześcioczłonowym pierścieniu (pary glinowe) (Rys. 1).[18, 40] W swoich badaniach założyłam, że obecność dwóch atomów Al w jednym pierścieniu (para atomów Al) z dwoma blisko związanymi z nimi protonami, może mieć wpływ na przebieg reakcji katalizy kwasowej na zeolitach. Z drugiej strony organizacja atomów Al powinna znaleźć odzwierciedlenie w stabilizacji różnych form kationów metali odpowiedzialnych za aktywność metalozeolitów w katalizie redoksowej. Zatem kontrolując organizację Al powinno być możliwe kontrolowane generowanie centrów aktywnych wymaganych do reakcji katalitycznej, a zatem co istotne, dopasowanie właściwości katalitycznych zeolitu do wymagań reakcji.

Nasza grupa badawcza, jako pierwsza i na tę chwilę jedyna, opracowała protokół syntezy katalizatora na bazie matrycy MFI, która zawiera głównie atomy Al, zorganizowane tak jako pary Al jak i pojedyncze atomy Al w strukturze.[39] Jako członek ww. zespołu badawczego zajmowałam się badaniami wpływu organizacji Al w strukturze MFI na aktywność katalityczną w kwasowych reakcjach takich jak oligomeryzacja propenu i dehydratacja etanolu.[18, 44-46] Transformacja węglowodorów, tu oligomeryzacja olefin C2–C4, ma znaczenie przemysłowe, ponieważ może zapewnić produkcję szerokiego spektrum wyższych węglowodorów, przydatnych szczególnie jako dodatki do frakcji benzynowej, olejów napędowych i detergentów. [18, 46-48] Z kolei etanol stanowi materiał wyjściowy do produkcji olefin (C3 –C4) i węglowodrów aromatycznych (benzen, toluen i ksylen) .[45, 49, 50] Zastosowanie zeolitu H-MFI jak katalizatora w przemianach propenu lub etanolu jest w uzasadnione bowiem zeolit ten zapewnia obecność centrów kwasowych o wysokiej mocy. Dodatkowo, centra te zlokalizowane są w 10-członowym pierścieniu w miejscu krzyżowania się 10-członowych kanałów, które ze względu na kształtosektywność ograniczają tworzenie się niepożądanych związków poliaromatycznych prowadzących do dezaktywacji katalizatora. W swoich pracach skupiłam się na analizie rozmieszczenia atomów Al w zeolitach, jednak przede wszystkim starałam sie zdefiniować zależność wzajemnej lokalizacji glinu atomów w zeolicie na aktwność katalityczną w wyżej wymienionych reakcjach.

Zrównoważenie ujemnego ładunku sieci zeolitu za pomocą kationów jonów metali przejściowych (*transition metal ions TMI*) powoduje powstawanie centrów aktywnych TMI o koordynacji równie dostępnej jak miejsca aktywne w metaloenzymach. Metalozeolity efektywnie katalizują reakcje redoks takie jak rozkład $N_2O$, utleniające odwodrnienie węglowodorów czy procesy utleniania.[20, 23-26, 51-64 1, 10-12, 15, 16, 60-62, 65-75] Duża ilość $N_2O$, będącego jednym z gazów cieplarnianych, powstaje przy produkcji kwasu azotowego. Aby zmniejszyć negatywny wpływ $N_2O$ na środowisko, pożądane jest opracowanie wysoce wydajnych i stabilnych katalizatorów, które mogą katalizować rozkład $N_2O$ do przyjaznych dla środowiska $N_2$ i $O_2$. [75-77] Innym możliwym sposobem wykorzystania $N_2O$ jest użycie go jako utleniacza w utlenianiu alkanów do alkoholu lub alkenu. Ostatnie moje badania potwierdziły, że istnieje możliwość rozszczepienia cząsteczki $O_2$ w układzie zeolitowym w celu bezpośredniego utlenienia metanu do metanolu. Zjawisko to otwiera nowe możliwości w przetwarzaniu metanu, głównego składnika gazu ziemnego, na produkty zawierające tlen. Co więcej, użycie tlenu jako łatwo dostępnego, przyjaznego dla środowiska i taniego utleniacza miałoby ogromny wpływ zarówno pod względem naukowym (sztucznym system do dysocjacji cząsteczki $O_2$), jak i ekonomicznym.

W opracowaniu nowej generacji wysoce aktywnych i selektywnych katalizatorów, które poprowadzą przemysł chemiczny w kierunku zrównoważonego rozwoju, konieczne jest zrozumienie struktury i działania miejsc aktywnych (centrów sorpcji) już na poziomie atomowym. W wysokokrzemowych zeolitach (Si/Al>12) taka analiza nie jest jednak łatwym zadaniem, ponieważ struktura tych centrów (izolowane Al vs. pary glinowe) zależy od topologii zeolitu, sposobu syntezy zeolitu oraz metody wprowadzania i stężenia samych kationów. Spektroskopia FTIR i $^{57}$Fe-Mössbauera to potężne narzędzia, które można wykorzystać do scharakteryzowania natury i lokalizacji centrów kwasowych i redoksowych oraz określenia aktywności tych centrów w reakcjach katalizowanych przez stałe kwasy (zeolity): oligomeryzacja propenu i dehydratacja etanol oraz w katalizie redoksowej: rozkład $N_2O$ czy utlenianie węglowodorów. Ponadto rozszerzenie pomiarów na warunki *in-situ/operando* pozwoliło uzyskać głębszy wgląd tak w reaktywność centrów aktywnych jak i mechanizmy badanych reakcji.

## 4.4. Cel

Głównym celem mojego projektu habilitacyjnego było zdefiniowanie, na poziomie atomowym, korelacji: struktura i właściwości centrów aktywnych – parametry katalityczne reakcji kwasowo-zasadowych, jak i redoksowych. Pośrednio zrealizowałam cel dotyczący stworzenia podstaw do projektowania wysoce aktywnych i selektywnych katalizatorów dedykowanych konkretnym reakcjom przemysłowym. Moją uwagę skupiłam na roli jednego z kluczowych parametrów kontrolujących właściwości katalizatorów zeolitowych tj. organizacji atomów Al w szkielecie zeolitu. Porównałam działanie katalityczne dwóch typów katalizatorów MFI (szeroko stosowanych w przemyśle naftowym) ze znanym rozkładem atomów Al w matrycy zeolitowej, tj. zawierającym głównie pary glinowe Al (*Al pairs*) lub pojedyncze atomy Al (*Al single*) w modelowych reakcjach oligomeryzacji/aromatyzacji propenu i odwodornieniu etanolu. Postęp reakcji, natura formowanych form pośrednich oraz produktów pośrednich i końcowych badanych

reakcji powstajace na parach lub pojedynczych atomach Al były monitorowane przy użyciu pomiarów FTIR zarówno w warunkach *ex-situ* i *in-situ* (w trybie szybkiego skanowania, *rapid scan*).

W katalizie przebiegającej na metalozeolitach z udziałem centrów redoks rozkład atomów Al w matrycy zeolitowej został wykorzystany do kontrolowanej specjacji oraz dyspersji centrów aktywnych typu redoks. Strukturę i właściwości redoks centrów kationowych (Fe, Ni, i Co) stabilizowanych w zeolitach o topologii MFI, *BEA i FER, aktywnych w rozkładzie $N_2O$ i utlenianiu metanu do metanolu przy użyciu $N_2O$ lub $O_2$ jako utleniacza, analizowano za pomocą sprzężonych ze sobą technik spektroskopowych: spektroskopii Mössbauera i FTIR (w tym w warunkach *in-situ*) a także w połączeniu z aktywnością katalityczną w badanych reakcjach (badania *operando*). Trzy wybrane matryce zeolitowe FER, MFI i *BEA charakteryzują się obecnością 8-, 10- oraz 12-członowych kanałów o różnej aranżacji przestrzennej (3D), wielkości porów oraz kszatałtem kanałów (kanały sinusoidalne lub proste). Wszystkie wymienione cechy skutkują możliwością tworzenia szerokiego spektrum kationowych centrów różniących się zasadniczo stabilnością i aktywnością.

## 5. Kluczowe punkty projektu

W przedstawionym do oceny osiągnięciu naukowym zatytułowanym: ***Centra aktywne w katalizatorach zeolitowych: analiza na poziomie atomowym metodą FTIR i spektroskopii Mössbauera*** przedstawiłam opis wpływu lokalizacji atomów Al w zeolitach na właściwości katalityczne wybranych struktur zeolitowych w reakcjach kwasowo-zasadowych a więc wymagających tworzenie karbokationu (przekształcenia propanu i etanolu). Rolę lokalizacji atomów glinu przedyskutowałam także w kontekście stabilizacji różnych form jonów metali przejściowych aktywnych w reakcjach redoks takich jak: rozkład $N_2O$ czy utlenianie metanu w obecności $N_2O$ i przy użyciu tlenu molekularnego. Charakter miejsc aktywnych w zeolitach i metalozeolitach, ich właściwości adsorpcyjne oraz ścieżki ww. reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii FTIR *ex-situ* i *in-situ* oraz Mössbauera.
Poniżej dokonałam podsumowania moich najważniejszych osiągnięcia. Szczegółowe omówienie wyników znajduje się w manuskryptach.

**H1–4:** Mój udział w powstaniu prac **H1–3** polegał na wykonaniu pomiarów FTIR i szczegółowej analizie danych. Wyniki FTIR w modzie *ex-situ* wykorzystałam do określenia właściwości kwasowych zeolitów MFI o różnej dystrybucji atomów Al oraz zdefiniowaniu korelacji włsciowości kwasowe – aktywność zeolitów. Przeprowadziłam pomiary z wykorzystaniem spektroskopii FTIR w modzie *in-situ* w warunkach zbliżonych do stosowanych w testach katalitycznych, w trybie szybkiego skanowania, w celu zbadania roli rozmieszczenia atomów Al w zeolitach MFI na właściwości katalityczne w oligomeryzacji propenu. Uzyskane przeze mnie wyniki FTIR pozwoliły naszej grupie na opracowanie mechanizmu oligomeryzacji propenu w strukturze zeolitu MFI. Monitorowanie za pomocą spektroskopii FTIR przebiegu reakcji w warunkach *in situ* z odpowiednią rozdzielczością czasową (0.3 s) umożliwił atrybucję pasm IR do

produktów pośrednich oligomeryzacji propenu. W pracach **H1-3** aktywnie uczestniczyłam w powstaniu manuskryptów poprzez dyskusję całościowych wyników i pisaniu publikacji. Także za pomocą spektroskopii FTIR wskazałam na wpływ organizacji atomów Al w strukturze MFI na mechanizm odwodnienia etanolu (**H4**). Wykonałam analizę UV-VIS rozkładu atomów Al w badanych próbkach MFI, uczestniczyłam w analizie wyników otrzymanych z FTIR spektroskopii oraz pracowałam nad powstaniem ostatecznej wersji manuskryptu.

**H5–7:** W tej serii prac byłam odpowiedzialna za przygotowanie próbek i wykonanie pomiarów z wykorzystaniem spektroskopii Mössbauera (**H5–7**), FTIR (**H5–7**) i UV-Vis (**H5–7**). W pracach zaprezentowałam metodologię analizy widm Mössbauera jonów żelaza ulokowanych w zeolicie FER. Zdefiniowałam także parametry Mössbauera opisujące poszczególne centra żelazowe w zeolitach. W późniejszym etapie badań, w oparciu o ww. parametry, zdefiniowałam centra aktywne rozkładzie $N_2O$ na Fe-FER. Brałam aktywny udział w przygotowaniu pierwotnych i finalnych wersji artykułów.

**H8-10:** Ten cykl prac dotyczy moich studiów związanych z badaniami stabilności Fe-zeolitów o strukturach MFI, * BEA i FER i podobnym stosunku Fe/Al w celu oceny ich skuteczności jako katalizatorów rozkładu $N_2O$ w wysokiej temperaturze (HT-de$N_2O$). Analizę strukturalną poszczególnych struktur zeolitowych i stabilizowanych w nich form żelazowych wykonanałam przy użyciu głównie metod spektroskopowych (spektroskopii FTIR, Mössbauera, UV-Vis) jak i technik dostarczjacych informacji nt. struktury i tekstury materiałów (XRD, SEM). Badania te dostarczyły informacji nt. zmian szkieletu zeolitowego i specjacji centrow żelazowych przy 12-dniowym procesie starzenia Fe-zeolitów w warunkach zbliżonych do tych występujących w wysokotemperaturowym rozkładzie $N_2O$. Ponadto określiłam wpływ starzenia katalizatora na aktywność katalityczną Fe-zeolitów w HT-$N_2O$. Mój udział w powstaniu ww. prac polegał na zsyntezowaniu próbek, przeprowadzeniu eksperymentów spektroskopowych i interpretacji danych a także w pisaniu ww. artykułów.

**H11:** Praca ta poświęcona jest utlenianiu metanu do metanolu w obecności zeolitu Me-FER (M = Ni, Co i Fe) przy zastosowaniu $N_2O$ jako utleniacza. Moje badania udowodniły, że struktura FER umożliwia uzyskanie takiego układu atomów Al, który pozwala na efektywną stabilizację dwuatomowych centrów M(II) znajdujących się w przeciwległych kanałach zeolitu FER. Centra te współpracują w rozkładzie $N_2O$ poprzez stabilizację form aktywnego tlenu pochodzącego z rozkładu $N_2O$. Ta aktywna forma tlenu jest odpowiedzialna za utlenienie metanu do metanolu już w temperaturze pokojowej (RT). Mój udział w tej publikacji polegał na przygotowaniu katalizatorów Fe-FER, wykonaniu pomiarów przy użyciu spektroskopii Mössbauera i FTIR, całościowej interpretacji danych i ostatecznie przygotowaniu manuskryptu.

**H12.** W niniejszym artykule zaprezentowałam, po raz pierwszy w literaturze, układ redoks bazujący na Fe-zeolicie, dzięki któremu możliwa jest dysocjacja wiązania w czasteczce $O_2$ i utlenienie metanu do metanolu już w RT. Dzięki mojej pracy możliwe było stwierdzenie, że dzięki współpracy dwóch centrów Fe znajdujących się w kanale FER cząsteczka $O_2$ może być aktywowana i tym samym wykorzystana do utleniania metanu. Chciałabym zwrócić uwagę, iż

bezpośrednia konwersja metanu, będącego głównym składnikiem gazu ziemnego, w metanol ma miejsce przy użyciu tlenu molekularnego, czyli przyjaznego dla środowiska, taniego i łatwo dostępnego utleniacza. W ramach realizacji tych zagadnień zaangażowana byłam w przygotowanie katalizatorów, wykonanie pomiarów spektroskopowych (FTIR i spektroskopia Mössbauera) oraz analizę danych eksperymentalnych. Aktywnie uczestniczyłam w przygotowaniu manuskryptu.

## 6. Omówienie problemów związanych z głównymi osiągnięciami naukowymi

Po uzyskaniu stopnia doktora rozpoczęłam samodzielne badania i sformułowałam własny program badań naukowych. Nadrzędnym celem było ukierunkowanie badań na dogłębną spektroskopową charakterystykę katalizatorów o precyzyjnie określonych właściwościach dedykowanych do konkretnego procesu katalitycznego. Swoje zamierzenie zrealizowałam poprzez opracowanie metodologii i wskazanie konkretnych zastosowań spektroskopii IR i Mössbauera w katalizie.

Pierwszym znaczącym zastosowaniem metody FTIR w warunkach *in-situ* było badanie wpływu położenia atomów Al w katalizatorach zeolitowych na transformację cząsteczek organicznych: propenu i etanolu. Dzięki nowo opracowanym metodom spektroskopowym udało mi się uzyskać tak jakościowy, jak i ilościowy wgląd w naturę powstajacych produktów pośrednich oraz końcowych co ostatecznie pozwoliło mi na wnioskowanie o mechaniźmie przemiany propanu i etanolu. Wykazałm, że położenie atomów Al w zeolitach jest skorelowane z aktywnością katalityczną tak w oligomeryzacji propenu jak i konwersji etanolu do wyższych węglowodorów.

Dodatkowo, oba narzędzia spektroskopowe, tj. spektroskopia IR i spektroskopia Mössbauera zostały wykorzystane do zbadania natury Fe, Co, i Ni centrów aktywnych w procesach biegnących z udziałem centrów redoks. Moje badania pokazały, że lokalizacja i typ form Fe, Co, i Ni obecnych w zeolitach silnie wpływa na właściwości katalityczne katalizatorów metalozeolitowych. Ponadto potwierdziłam, że specjacja miejsc aktywnych jest regulowana przez położenie atomów Al w strukturze zeolitowej.

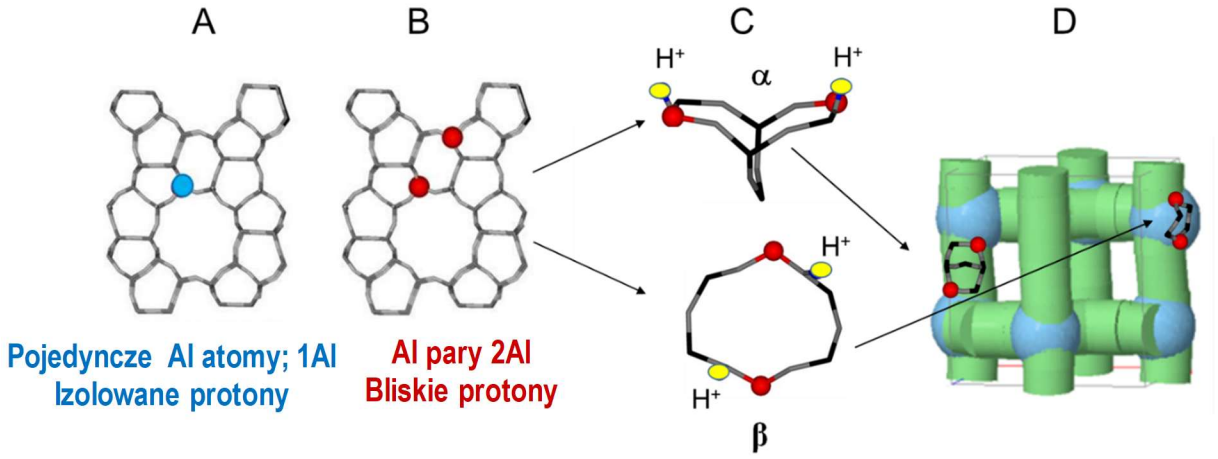
### 6.1. Sąsiedztwo atomów Al w strukturze MFI jako kluczowy czynnik w kontrolowaniu przemiany propenu i etanolu

#### 6.1.1. Oligomeryzacja propenu przy użyciu MFI z określoną dystrybucją atomów Al

Atomy Al w strukturze zeolitu są miejscami aktywnymi w katalizie kwaśnej. Nasze badania potwiedziły, że rozkład atomów Al w pozycjach T w strukturze MFI nie jest losowy [18, 39, 42, 44], ale może być kontrolowany poprzez odpowiedno dobrane warunki syntezy. Badania prowadzone w naszej grupie potwierdziły, że atomy Al w strukturze wysokorzemowego MFI występują w sekwencjach AlSiSiAl (pary glinowe, 2Al) wyłącznie w 6-członowych pierścieniach (6MR) a jako pojedyncze atomy Al (izolowane Al, 1Al) mogą być zlokalizowane w różnych pierścieniach (rys. 1). Natomiast sekwencja AlSiAl nie jest obserwowana w zeolitach .[18, 39, 40, 46] W naszym

laboratorium opracowaliśmy metodę syntezy MFI, która zapewnia otrzymanie zeolitu H-MFI z przeważającą populacją jednostek Al2Al lub Al1A w strukturze. [39, 44, 46]

**W pracach H1–3 analizowałam różnice w oligomeryzacji i aromatyzacji propenu przebiegających na skutek adsorpcji cząsteczek substratów na centrach w postaci par glinowych (2Al) oraz na pojedynczych izolowanych centrach glinowych (1Al).** W oparciu o metodę opracowaną w naszej grupie[39] została zsyntetyzowana hydrotermalnie seria zeolitów H-MFI o Si/Al 12–30 o dedykowanym wysokim udziale (80–95%) par glinowych (2Al) lub pojedynczych atomów Al w pierścieniach zeolitu (1Al). W syntezie próbek o szerokim zakresie Si/Al z przewagą par glinowych lub pojedynczych atomów glinu znaczącą rolę odgrywały źródła Si, Al, Na jak również użycie wodorotlenku tetrapropyloamoniowego (TPAOH).[18, 39, 42, 44, 46] Ponadto, wykorzystanie w syntezie MFI, $TPA^+$ jako czynnika sterującego strukturą, prowadzi do wbudowania atomów glinu głównie w miejscu przecięcia prostych i sinusoidalnych kanałów zeolitowych.[78, 79]




Rys. 1. Wizualizacja położenia (A) pojedynczych atomów Al, (B) parowych Al, z (C) dołączonymi jonami $H^+$ (żółty kolor) wpozycjach α i β w strukturze MFI oraz (D) położenie par Al w kanale prostym (pozycja α) i w miejscu przecięcia kanałów (pozycja β). **(H1, H3).**

Kompleksowa analiza dystrybucji atomów Al w strukturze MFI pomiędzy pary glinowe (2Al) i pojedyncze atomy Al (1Al) została oparta na sprawdzonej metodologii, opracowanej i stale doskonalonej w naszej grupie, która bazuje na wykorzystaniu spektroskopii $^{27}$Al(3Q) i $^{29}$Si MAS NMR, spektroskopii FTIR i analizy widm UV-Vis form Co-MFI. Stężenie jonów $Co^{2+}$ w pozycjach wymiennych jest wykorzystane do ewaluacji stężenia par glinowych (2Al). Stąd zsyntezowane zeolity MFI zostały w pełni wymienione na formę kobaltową przy użyciu soli zawierających jony $[Co(II)(H_2O)_6]^{2+}$ w warunkach ściśle kontrolowanych i umożliwiających zapobieżenie ich hydrolizie.[18, 40, 43, 61, 64, 80, 81] Usuniecie otoczki solwatacyjnej skutkowało zobojętnieniem par glinowych przez jony $Co^{2+}$, podczas gdy w obecności izolowanych atomów glinu miała miejsce hydroliza prowadząca do otrzymania okso- i hydroksokompleksów kobaltu (II) i (III). [44-46] Biorąc pod uwagę brak sekwencji AlSiAl w MFI z Si/Al> 12, całkowite stężenie

Al w strukturze (z analizy chemicznej) jest sumą stężeń parowych atomów Al (2Al) i pojedynczych atomów Al (1Al) (równanie 1):

$$Al_{total} = Al_{2Al} + Al_{1Al} \quad (1)$$

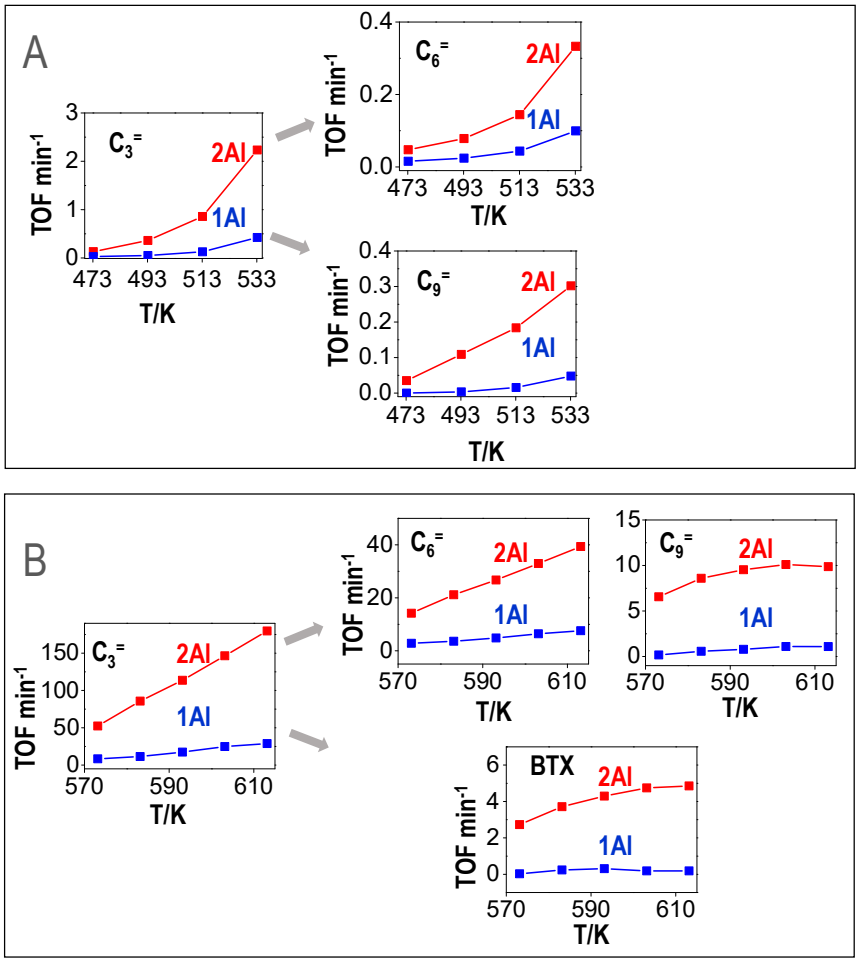
Stężenia atomów Al zlokalizowanych w parach Al (równanie 2) wyznacza się na podstawie wyników otrzymanych z dekonwolucji widm UV-Vis zarejestrowanych dla zeolitów Co-MFI. Wyniki badań UV-Vis były poparte wynikami otrzymanymi z analizy FTIR w zakresie drgań szkieletu zeolitu. [46, 80-82]

$$Al_{2Al} = 2Co_{max} = 2[Co(II)\text{-}\alpha + Co(II)\text{-}\beta + Co(II)\text{-}\gamma] \quad (2)$$

Stężenia jonów $Co^{2+}$ zlokalizowanych w pozycjach kationowych α, β i γ (oraz odpowiadające im pary Al w 6MR, 2Al) określono na podstawie intensywności pasma przejść d-d w widmach UV-Vis zeolitów Co(II)-MFI odwodnionych w 450°C. Powyższe dane porównano z wynikami dekonwolucji widm FTIR zeolitów Co-MFI w rejonie drgań T-O-T. [46] Pozycjeatomów parowych atomów Al w kanałach struktury MFI w pozycjach α , β i γ zostały zobrazowane na Rys.1. [18, 40, 46]

**Wyniki katalityczne potwierdziły, że próbki MFI (o zbliżonych wartościach Si/Al) z większym udziałem par glinowych (2Al) były bardziej aktywne w oligomeryzacji/aromatyzacji propenu niż ich analogi zawierające wyższe stężenie pojedynczych atomów glinu (1Al).** [44, 46] Na Rys. 2 przedstawiono wyniki oligomeryzacji propenu i aromatyzacji olefin w obecności katalizatorów MFI o podobnym stosunku Si/Al ~ 24 ale różniących sie dystrybucją glinu w strukturze — próbka MFI2Al-23.8 (wyniki oznaczone na czerwono) zawiera 76% atomów Al w postaci par glinowych, natomiast MFI1Al-2.5 (wyniki oznaczone na niebiesko) zawiera 94% atomów glinu w postaci izolowanych atomów (1Al). Moje badania wykazały, iż szybkość przemian propenu (wyrażona jako TOF, *turn over frequency*) do olefin C4 – C9 była 5-8 razy wyższa, a w przypadku tworzenia aromatów aż 20 razy wyższa w obecności katalizatora MFI z większym udziałem par glinowych (2Al), niż pojedynczych atomów glinu (1Al), Rys. 2.

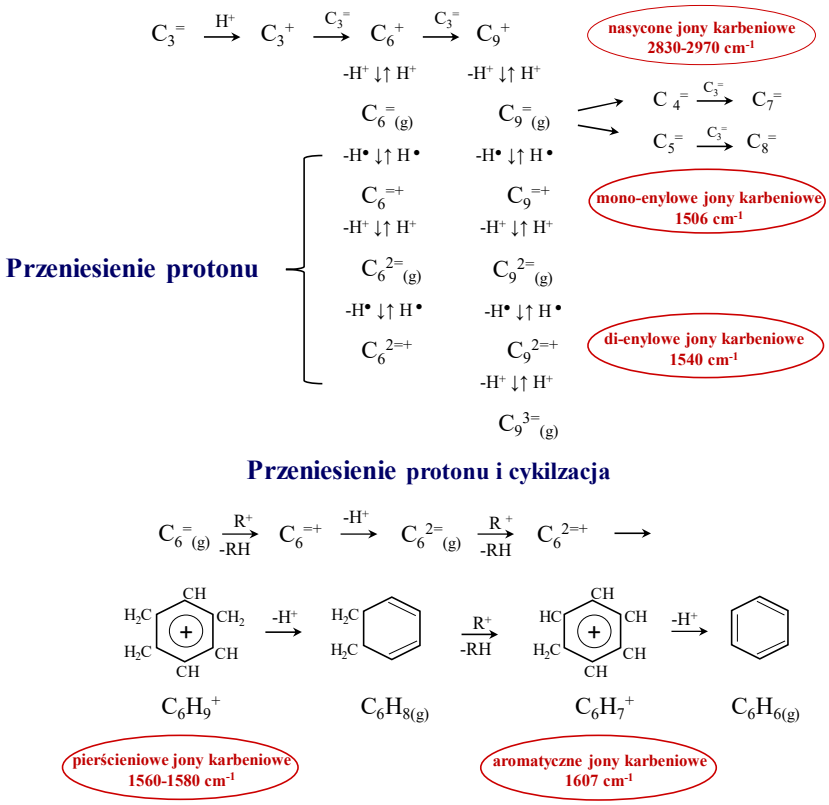
Przebieg reakcji, tworzenie jonów karbeniowych: nasyconych ($C_n^+$), alkenylowych ($C_m{=}^+$) i aromatycznych powstających na skutek sprotonowania cząsteczek olefin oraz procesy międzycząsteczkowego transferu jonów wodorkowych śledziłam przy użyciu *in-situ* spektroskopii FTIR. [44, 46, 83, 84] Należy tutaj podkreślić, iż analiza widm FTIR zarejestrowanych w trybie szybkiego skanowania nie jest łatwa, ponieważ pozycje pasm charakterystycznych dla substratów, stanów przejściowych, półproduktów i produktów nakładają się lub wykazują podobne częstotliwości.




Rys. 2. Szybkości zaniku $C_3^=$ (na atom Al) i tworzenia: olefin (A) $C_6^=$ i $C_9^=$ oraz (B) olefin i aromatów BTX (benzen, toluen, ksylen) na $MFI_{2Al}$-23.8 (czerwony) and $MFI_{1Al}$-24.5 (niebieski) w zależności od temperatury reakcji. **(H1)**

Analiza widm FTIR mierzonych w trybie szybkiego skanowania potwierdziła, że wszystkie jony karbeniowe były szybciej uwalniane z próbek MFI zawierających większą część atomów glinu w parach glinowych (MFI2Al) w porównaniu do zeolitu MFI z większym udziałem pojedynczych atomów glinu (MFI1Al). Wyniki FTIR wskazały więc na szybszą desorpcję produktów oligomeryzacji i aromatyzacji z MFI zawierającego głównie pary glinowe (2Al) co oznacza **niższą energię stabilizacji karbokationów w obecności jednostek AlSiSiAl a tym samym szybszą desorpcję produktów reakcji z MFI2Al. Oba zjawiska są konsekwencją sił odpychających występujących pomiędzy karbokationami stabilizowanymi na dwóch bliskich atomach Al w parach glinowych AlSiSiAl.**[44, 46]

Moje badania pozwoliły po raz pierwszy na poprawną atrybucję pasm FTIR do produktów pojawiających się w poszczególnych etapach procesów oligomeryzacji/aromatyzacji propenu na zeolitach (Rys. 3).




Rys. 3. Tworzenie produktów przejściowych, jonów karbeniowych i produktów gazowych w procesach oligomeryzacji i aromatyzacji propenu na zeolicie MFI. **(H1)**

Wykazałam, że reakcje propagacji, oligomeryzacji i aromatyzacji propenu przebiegają poprzez protonowanie olefin do nasyconych jonów karbeniowych (drgania IR przy 2830–2970 $cm^{-1}$), kolejno przez eliminację jonów wodorkowych i ostatecznie poprzez utworzenie jonów mono- i di-enylokarbeniowych (odpowiednio 1506 i 1540 $cm^{-1}$). Wewnątrzcząsteczkowy transfer jonu wodorkowego między cząsteczkami olefin oraz karbokationami o nasyconym charakterze, skutkuje powstaniem jonów karbeniowych o charakterze aromatycznm (1607 $cm^{-1}$). [44, 46]

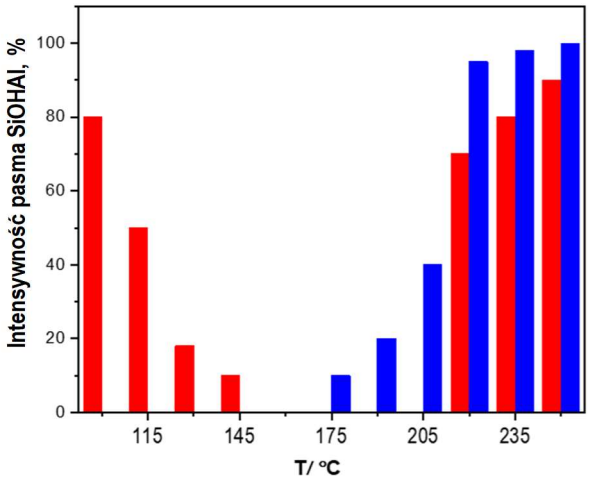
**Podsumowując, moje badania po raz pierwszy pokazały, że obecność par glinowych (2Al) w strukturze MFI zapewnia kilkakrotnie wyższą szybkość tak oligomeryzacji propenu do olefin C4-C9 jak i aromatyzacji do BTX w porównaniu do zeolitu MFI zawierającego izolowane atomy Al, jako jednostki dominujące w strukturze. O ile pierwszy etap procesu związany ze sprotonowaniem czasteczki olefiny z utworzeniem oligomerycznych nasyconych jonów karbeniowych wydaje się szybszy w obecności pojedynczych atomów glinu (1Al), a znajduje to odzwierciedlenie w szybkości tworzenia alkenylowych i aromatycznych jonów karbeniowych, to jednak szybsza deprotonacja jonów karbeniowych stabilizowanych na parach glinowych (2Al) stanowi decydujący (determinujący szybkość) etap reakcji.** Powyższe badania pozwoliły mi także na konkluzję, iż dedykowana organizacja atomów Al

w strukturze MFI umożliwia kontrolę mechanizmów procesu oligomeryzacji propenu i tworzenia depozytu węglowego i tym samym wpływa na selektywność reakcji.

### 6.1.2. Wpływ jednostek AlSiSiAl (par glinowych) w strukturze MFI na transformację etanolu

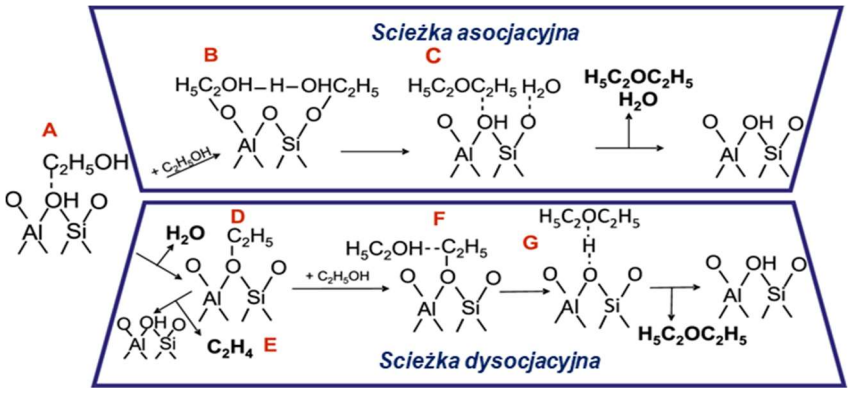
**Badania procesu odwodnienia etanolu i daszej transformacji tej cząsteczki do wyższych węglowodorów stanowiły kontynuując moich studiów nad rolą organizacji atomów Al w sieci zeolitu H-MFI na jego aktywność katalityczną w katalizie kwasowej.** Etanol jako przyjazny środowisku substrat może być stosowany do produkcji olefin i związków aromatycznych.[45] Do swoich badań zastosowałam katalizatory H-MFI (zsyntezowane w naszej grupie grupie) o podobnym stosunku Si/Al~15 (15 oraz 145), które zawierały pojedyncze atomy Al (w udziale 83% 1Al), MFIs, lub pary atomów Al (w udziale 70% 2Al), MFIp. [44, 45] Obecność i stężęnie tak par glinowych jak i izolowanych atomów Al określona została za pomocą metodologii opisanej powyżej (sekcja 6.6.1) a obejmującej spektroskopię $^{27}$Al (3Q) i $^{29}$Si MAS NMR oraz spektroskopię UV-Vis [40, 44-46] **Kluczowym aspektem badań było zastosowanie spektroskopii szybkiego skanowania (1 skan w czasie 0.1 s) w modzie *operando* do bezpośredniej analizy wpływu organizacji atomów Al w zeolitach na ścieżkę transformacji etanolu w zeolicie MFI z kontrolowaną dystrybucją atomów glinu: MFIp vs MFIs.** Poszczególne etapy konwersji etanolu, oprócz monitorowania stanu powierzchni oraz rodzaju produktów gazowych przy użyciu spektroskopii FTIR, skład produktów (a więc wydajność i selektywność) był monitorowany symultanicznie za pomocą sprzężonych technik chromatografii gazowej i spektrometrii mas (GC-MS). Widma FTIR były analizowane w czasie interakcji z cząsteczkami etanolu w zakresie drgań grup Si-OH-Al (centra kwasowe Brønsteda) (3612 cm$^{-1}$) oraz struktury wiązania wodorowego zeolit-etanol (3600–3300 cm$^{-1}$ i 1800–1480 cm$^{-1}$).[35, 45, 85]

W temperaturze 100 °C oddziaływanie etanolu ze strukturą MFIs objawia się zanikiem pasma centrów kwasowych Brønsteda. Natomiast całkowitą rekonstrukcję tego pasma obserwujemy w temperaturze 220 °C (Rys. 4). W przypadku MFIp oddziaływanie z etanolem w 100 °C prowadzi jedynie do 20% ubytku intensywności pasma przy częstości 3612 cm$^{-1}$. Oznacza to, że 80% miejsc kwasowych Brønsteda jest niedostępnych dla cząsteczki etanolu. Konsumpcja wszystkich centrów kwasowych Brønsteda w MFIp ma miejsce dopiero w 160 °C (Rys. 4). Z kolei ich całkowita rekonstrukcja wymaga wyższej temperatury (250 °C) niż ma to miejsce w przypadku MFIs. [45] Ta różnica w reaktywności względem etanolu między badanymi zeolitami MFI potwierdza nie tylko ograniczoną dostępność grup OH ale także wyższą stabilizację zaadsorbowanych form etanolu w zeolicie MFIp. Zatem zarówno obecność jednostek Al-O-(Si-O)$_2$-Al w MFIp, jak i zwiększoną zasadowość sąsiednich atomów tlenu w strukturze, spowodowały silną stabilizację cząsteczek etanolu, w postaci protonowanej Si (O$^-$) Al · ·· ($^+$HOH) $C_2H_5$. [85-88]




Rys. 4. Zmiany w intensywności pasma grup Si(OH)Al MFIs (czerwony) i MFIp (niebieski). **(H4)** w zależności od temperatury interakcji z etanolem.

Opisane powyżej wyniki sugerują, iż obecność izolowanych (1Al) i blisko siebie zlokalizowanych protonów (2Al) wpływa na tworzenie wiązań wodorowych etanol-zeolit o różnej mocy. Tworzenie wiązania wodorowego stanowi pierwszy z etap w mechanizmie odwodnienia etanolu na zeolitach, zatem zyskane przeze mnie wyniki wyraźnie sugerują wpływ dystrybucji Al w matrycy zeolitowej na mechanizm reakcji transformacji etanolu.
Dane literaturowe potwierdzają, iż przemiana etanolu w zeolitach może zachodzić wg mechanizmu asocjacyjnego lub dysocjacyjnego (Rys. 5).




Rys. 5. Ścieżki dehydratacji etanolu z uwzględnieniem związków przejściowych charakterystycznych dla mechanizmu dysocjacyjnego i asocjacyjnego. (A) monomer: cząsteczka etanolu związana wiązaniem wodorowym, (B) dimeryczne formy etanolu, (C) eter dietylowy i woda, (D) grupa etoksylowa, (E) etylen, (F) ugrupowanie etanol – grupa etoksy, (G) eter dietylowy. **(H4)**

W przypadku obu katalizatorów w 250 °C powstają monomeryczne formy adsorpcyjne etanolu połączone wiązaniami wodorowym z zeolitem, niemniej są one zróżnicowane pod względem stabilności temicznej. Formy te są łatwo uwalniane z grup izolowanych Si(OH)Al (wywodzących się z pojedynczych atomów Al, 1Al). Fakt ten świadczy o tym, że odwodnienie etanolu na MFIs następuje głównie wg mechanizmu asocjacyjnego. Z kolei w 250 °C widmo FTIR MFIp było wolne od form zawierających wiązanie wodorowe, niemniej pasmo zaadsorbowanych form etanolu (1395 $cm^{-1}$) było obecne. Wskazuje to na istnienie form etoksylowych $–OC_2H_5$, utworzonych przez odwodnienie formy $Si(O^-)Al \cdot \cdot \cdot (^+ HOH) C_2H_5$.[45, 88] Zatem wyniki moich badań pokazują, że w przypadku zeolitów MFI posiadających pary glinowe Al (para bliskich protonów) następuje tworzenie tak wiązań wodorowych związanych form etanolu jak i grup etoksylowych. Analiza map dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej (2D COS IR) potwierdziła, że przemiana etanolu na MFIp zachodzi wg mechanizmu dysocjacyjnego, w którym uczestniczy związana worodowo para: etanol- grupa etoksy.

**Dzięki powyższym badaniom (*operando* FTIR-GC) byłam w stanie, po raz pierwszy, udowodnić, że rozkład atomów Al w szkielecie zeolitu MFI wpływa na mechanizm reakcji dehydratacji etanolu. W obecności izolowanych atomów Al preferowana jest ścieżka asocjacyjna, podczas w zeolicie z dedykowaną zawartością par glinowych transformacja etanolu odbywa się wg mechanizmu dysocjacyjnego.** Stad też kontrola rozmieszczenia atomów Al w strukturach zeolitów otwiera drzwi do przygotowania wysoce selektywnych, dostosowanych do warunków reakcji katalizatorów.

## 6.2. Struktura i reaktywność centrów żelazowych w Fe-FER aktywnych w rozkładzie $N_2O$. Analiza z wykorzystaniem spektroskopii Mössbauera

Liczne doniesienia literaturowe potwierdziły, że centra żelazowe równoważące ujemny ładunek sieci zeolitowej stanowią centra aktywne w rozkładzie $N_2O$.[15, 60-62, 72, 89] Oddziaływanie $N_2O$ z obecnymi w zeolitach żelazowych Fe(II) skutkuje utworzeniem reaktywnej formy tlenu (α-O) stabilizowanej na kationie Fe(II) (równ. 3). Forma może być wykorzystana do utworzenia $N_2$ i $O_2$ (równ. 4) lub do utleniania węglowodorów (równ. 5).[60, 90, 91]

$$\mathrm{Fe(II)} + N_2O \rightarrow N_2 + \mathbf{[Fe(III)\text{-}O^-]^{2+}} \quad (3)$$

$$\mathbf{[Fe(III)\text{-}O^-]^{2+}} + N_2O \rightarrow \mathrm{Fe(II)} + N_2 + O_2 \quad (4)$$

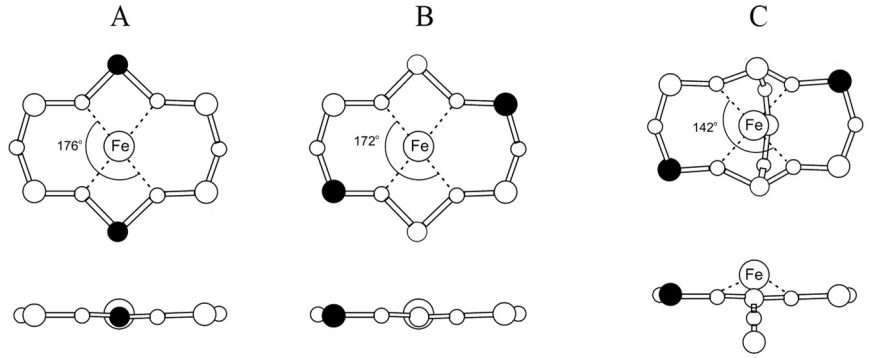
$$\mathbf{[Fe(III)\text{-}O^-]^{2+}} + C_nH_{2n+2} \rightarrow \mathrm{Fe(II)} + C_nH_{2n+1} \quad (5)$$

Struktura centrum żelazowego w zeolitach biorącego udział w aktywacji cząsteczki $N_2O$ jest nadal przedmiotem dyskusj, jednakże potwierdzono, że jedynie część centrów Fe zlokalizowanych w zeolitach jako kationy wymienne wykazuje aktywność katalityczną. Panov i współpracownicy oszacowali, że około 10% Fe obecnego w Fe-MFI (1.5 % wag. Fe) wykazuje aktywność katalityczną w rozkładzie $N_2O$.[91-93] Zatem z katalitycznego punktu widzenia badanie struktury i właściwości centrów redoks w Fe-zeolitach (Fe/Al ≤ 0.2) jest w pełni uzasadnione. Omawiane

centra redoks są potencjalnie najbardziej aktywnymi katalitycznie centrami w sieci zeolitu, ponieważ nie tylko łatwo zmieniają stopień utlenienia, ale i charakteryzują się otwartą sferą koordynacyjną. Obliczenia DFT pokazały, że struktura ferierytu (FER) oferuje spotykaną jedynie w tym zeolicie wzajemną lokalizację dwóch kationów Fe(II) naprzeciw siebie w ośmioczłonowym kanale zeolitu FER.[10, 62] W opraciu o powyższe doniesienia stwierdziłam, że interesującym zagadnieniem byłaby próba zdefiniowania wzajemnego współdziałania tych dwóch kationów Fe w odniesieniu do ich aktywności katalitycznej w rozkładzie $N_2O$ tak w obecności Fe-FER jak i innych struktur zeolitowych.

Spektroskopia Mössbauera jest narzędziem dedykowanym do charakterystyki materiałów zawierających żelazo, dostarcza bowiem informacji o wszystkich formach specjacyjnych tego pierwiastka w badanym ciele stałym. [16, 20, 24, 25, 59, 60, 77, 94-96] Zastosowanie tej metody wiąże się jednak użyciem izotopowo wzbogaconych związków żelaza $^{57}Fe$ w trakcie przygotowania Fe-zeolitów. Ponadto w zeolitach występuje duża różnorodność form żelaza poczynając Fe(II), przez okso-Fe(III), aż do form tlenkowych, każda z tych form może charakteryzować się różnym stopniem dyspersji. [60, 73, 90, 97] Oba czynniki znacząco utrudniają jednoznaczną, tak jakościową jak i ilościową charakterystykę centrów aktywnych.

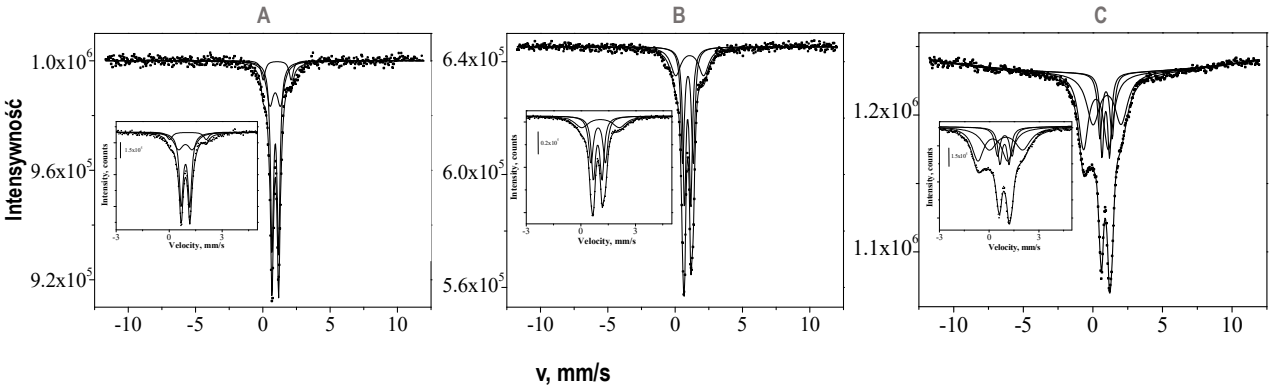
Zróznicowanie form specjacyjnych żelaza w zeolitach zależy od typu sieci zeolitu, wartości Si/Al, metody przygotowania i stężenia wprowadzanego kationu. Analiza danych literaturowch jasno ukazuje, że istnieje szrokie spektrum sprzecznych informacji dotyczących parametrów Mössbauera charakteryzujących stopień utlenienia i symetrię form żelaza obecnych w zeolitach.[96, 98-104] **Podjęłam więc próbę (H5–7) jednoznacznej atrybucji pasm oraz określenia parametrów Mössbauera dla dobrze zdefiniowanych centrów żelaza w Fe-FER. Prawidłowo sformułowane narzędzie badawcze umożliwiło mi określenie właściwości i reaktywności ww. centrów redoks w reakcji rozkładu $N_2O$.**
W moich badaniach wykorzystałam serię zeolitów $^{57}Fe$-FER wzbogaconych izotopowo (Fe/Al 0.02 - 0.08). W przypadku zeolitów o niskiej zawartości Fe (< Fe/Al 0.08) jony żelaza występują jako wymienne kationy Fe(II) i są zlokalizowne w pozycjach kationowych α i β (Rys. 6 A, B). [15, 16, 60, 72, 77, 89, 94]




Rys. 6. Lokalizacja kationów Fe(II) w pozycjach β-1 i β-2 oraz α w 6-członowym pierścieniu struktury FER: widok z góry oraz z boku pierścienia 6-członowego. **(H5)**

Obliczenia DFT potwierdziły, iż w FER mogą występować dwie formy β pozycji kationowej: β-1 i β-2 oraz pozycja α (Rys. 6C). Lokalną deformację szkieletu FER będącą wynikiem wiązania kationów Fe w pozycjach α lub β można zaobserwować w widmach FTIR odwodnionych próbek w obszarze drgań T-O-T (1000–860 $cm^{-1}$). Jednakże zastosowanie spektroskopii FTIR nie oferuje możliwości rozróżnienia kationów zlokalizowanych w β-1 lub β-2, jak i współobecności form tlenkowych. Wobec powyższego badania spektroskopowe IR uzupełniłam o spektroskopię Mössbauera. Te dwie komplementarne metody umożliwiły mi określenie specjacji form żelaza obecnych w FER w jednoznaczny sposób. [60, 62, 63, 105, 106]

Widma Mössbauera dehydratowych próbek Fe-FER z Fe/Al 0.018, 0.036 i 0.072 (oznaczone jako Fe-FER0.018, Fe-FER0.036 i Fe-FER0.072) razem z ich dekonwolucją na składowe zostały przedstawione na Rys. 7. Otrzymane parametry z dekonwolucji widm zestawiono w Tabeli 1.




Rys. 7. Widma Mössbauera oraz ich dekonwolucja dla odwodnionych zeolitów (A) Fe-FER0.018, (B) Fe-FER0.036 i (C) Fe-FER0.072. (**H5**)

Tabela 1. Parametry otrzymane z dekonwolucji widm Mössbauera odwodnionych Fe-FER0.018, Fe-FER0.036 i Fe-FER0.072.

| Fe/FER | IS | QS | Stężenie[a] | Stężenie[b] | Formy Fe |
|---|---|---|---|---|---|
| Fe/Al | mm/s | | % | | |
| 0.018 | 0.92 | 0.44 | 41 | 82 | Fe(II) β-1 |
| | 0.94 | 0.70 | 42 | | Fe(II) β-2 |
| | 1.02 | 2.02 | 17 | 18 | Fe(II) α |
| 0.036 | 0.92 | 0.45 | 31 | 66 | Fe(II) β-1 |
| | 0.94 | 0.73 | 44 | | Fe(II) β-2 |
| | 1.02 | 2.06 | 25 | 32 | Fe(II) α |
| 0.072 | 0.92 | 0.46 | 6 | 66 | Fe(II) β-1 |
| | 0.94 | 0.71 | 29 | | Fe(II) β-2 |
| | 1.02 | 2.02 | 32 | 34 | Fe(II) α |
| | 0.30 | 1.87 | 33 | | Fe(III) |

[a] Wyniki z dekonwolucji widm Mössbauera.

[b] Wyniki z dekonwolucji widm FTIR (możliwa detekcja jedynie Fe(II) w pozycji α i β).

Składowe scharakteryzowane przez odpowiednie parametry Mössbauera (tj. przesunięcie izomeryczne [IS], opisujące stopień utlenienia i rozszczepienie kwadrupolowe [QS], opisujące symetrię centra żelazowego) przypisałam do poszczególnych form Fe obecnych w badanych zeolitach. Powinnam nadmienić, że w żadnej z próbek Fe-FER nie stwierdziłam obecności składowej sekstetu zemmanowskiego, który charakteryzuje tlenek żelaza (Rys. 7).[16, 60, 77, 91, 94]

Analiza widm FTIR badanych zeolitów potwierdziła, że atomy Fe(II) znajdowały się w pozycjach kationowych α i β, przy czym większa część Fe(II) była zlokalizowana w pozycjach kationowych β (Tabela 1). Nastepnie, dokonałam dekonwolucji widma Mössbauera zarejestrowanego dla Fe-FER0.018 na trzy składowe. Każda z dopasowanych krzywych charakteryzowała się wartością przesunięcia izometrycznego powyżej 0.7 mm/s, stąd wszystkie trzy komponenty zostały przypisane jonom Fe(II) stabilizowanym w FER strukturze.[91, 94] Charakterystykę centrów Fe w FER przy użyciu spektroskopii Mössbauera uzupełniłam, tak danymi dotyczącymi względnych stężeń poszczególnych kationów Fe(II) (pomiary FTIR), jak i danymi strukturalnymi uzyskanymi z obliczeń DFT. Dla jonów Fe(II) wartość rozszczepienia kwadrupolowego jest odwrotnie proporcjonalna do symetrii centrów Fe. Wykorzystując powyższe informacje (spektroskopia FTIR, obliczenia DFT) komponentę z wartością przesunięcia izometrycznego: IS = 1.02 mm/s i najwyższą z otrzymanych wartości rozszczepienia kwadrupolowego: QS = 2.02 mm/s przypisałam jonom Fe(II) w pozycji α (kation $Fe^{2+}$ znajduje się powyżej płaszczyzny pierścienia zeolitowego). Uzyskane przeze mnie wyniki potwierdziły, że liczba miejsc α oszacowana metodą spektroskopii Mössbauera (18%) jest zgodna z tą oszacowaną z widm FTIR (17%). Pozostałe dwie komponenty otrzymane z dekonwolucji widm Mössbauera Fe-FER0.018 o parametrach IS = 0.92/0.94 mm/s i niskiej wartości rozszczepienia kwadrupolowego QS = 0.44/0.70 mm/s przypisałam kationom Fe(II) umieszczonych w pozycjach β. **Po raz pierwszy przy użyciu spektroskopii Mössbauera udało mi się zatem potwierdzić obecność dwóch kationowych pozycji β, o obecności których wcześniej wnioskowano jedynie z wyników obliczeń DFT.**
Stosując parametry Mössbauera uprzednio wyznaczone dla Fe-FER0.018 dokonałam dekonwolucji widm Mössbauera dla materiałów o wyższych wartościach Fe/Al (Rys. 7). Potwierdziłam obecność Fe(II) w α i dwóch β pozycjach. Niemniej wobec wyższej wartości Fe/Al w Fe-FER0.036 liczba kationów $Fe^{2+}$ w pozycjach α i β była wyższa i wynosiła odpowiednio 75 i 25 %. Wyniki te są zgodne tendencją do obsadzenia poszczególnych pozycji kationowych przez kationy żelaza także obserwowaną w badaniach FTIR: preferencja jonów żelaza do obsadzania pozycji β i rosnącą populację miejsc α wraz ze wzrostem zawartości Fe (Tabela 1). Analiza widm Mössbauera dla Fe-FER0.072 (Rys. 7) potwierdziła obecność komponenty o parametrach IS = 0.30 mm/s i QS = 1.87 mm/s, typowej dla Fe(III) w oktaedrycznej koordynacji - po obsadzeniu wszystkich kationowych pozycji przez Fe(II) dochodzi do tworzenia form Fe(III)-oxo. [60, 94] Wykazałam też, że pozycja β-1 jest preferencyjnie obsadzono przez Fe(II) przy niskim stężeniu.

Podsumowując**, zastosowanie spektroskopii Mössbauera umozliwiło mi wyznaczenie parametrów charakteryzujących jony Fe(II) w pozycjach kationowych w zeolicie Fe-FER. Ponadto po raz pierwszy eksperymentalnie potwierdziłam obecność dwóch typów β pozycji**

**(β-1 i β-2) w Fe-FER.** Pozycje β w FER nie są równocenne: pozycja β-1 jest preferencyjnie obsadzono przez Fe(II) przy niskim stężeniu żelaza. Wyznaczone parametry Mössbauera dla Fe(II) w Fe-FER i ich przypisanie można podsumować w następujący sposób:

**Kationowa pozycja β:**

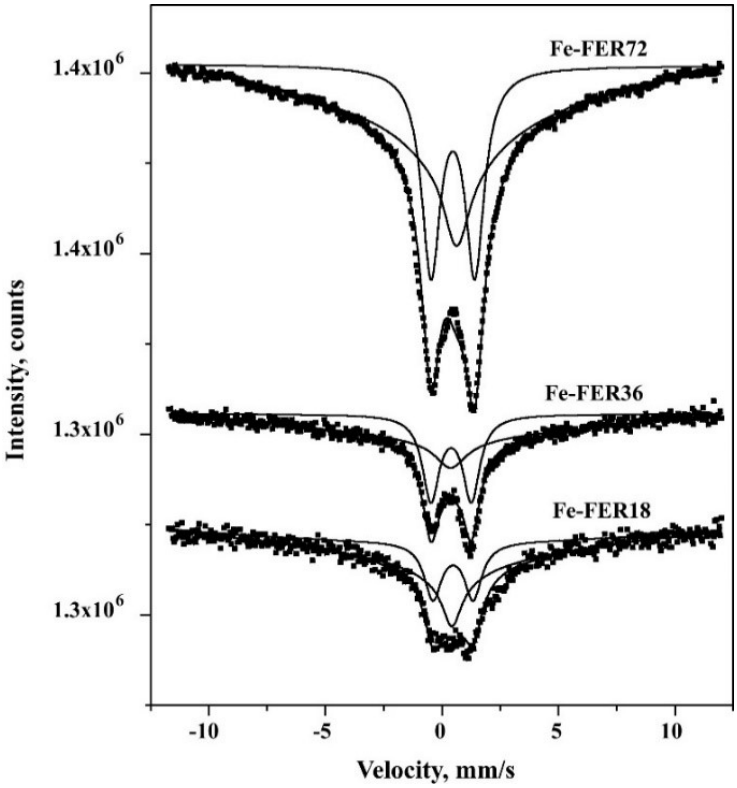
β-1: IS = 0.92 mm/s i QS = 0.44 mm/s,

β-2: IS = 0.94 mm/s i QS = 0.70 mm/s.

**Kationowa pozycja α:**

IS = 1.02 mm/s i QS = 2.02 mm/s.

W dalszej części moich badań zastosowałam spektroskopię Mössbauera w warunkach *in-situ* do określania aktywności centrów Fe w Fe-FER (Fe/Al 0.018–0.072) podczas rozkładu $N_2O$ (prace **H5–7**). Rys. 8 prezentuje widma Mössbauera (wraz z ich dekonwolucją) zarejestrowane dla zeolitów skontaktowanych z $N_2O$. Oddziaływanie Fe-FER z $N_2O$ radykalnie zmieniło kształt widm Mössbauera w porównaniu do widm Mössbauera rejestrowanych dla materiałów dehydratowanych.



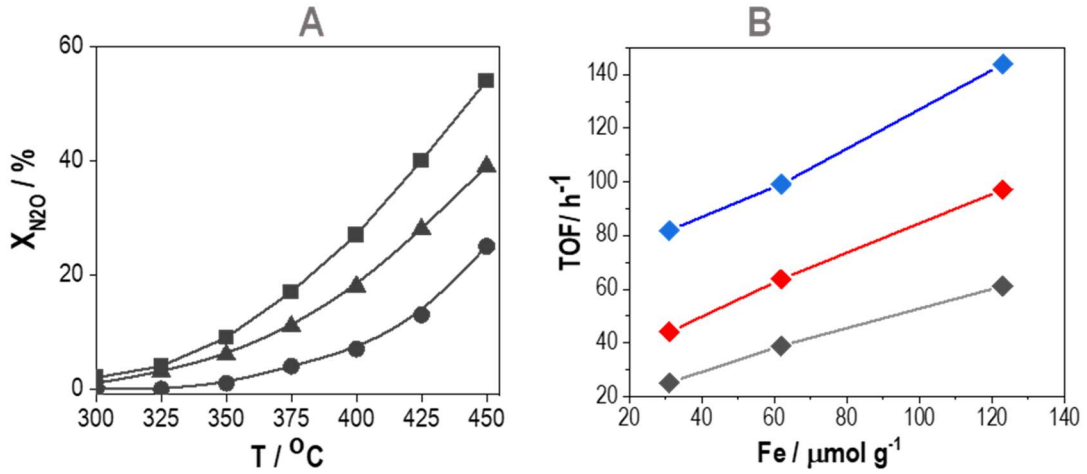

Rys. 8. Widma Mössbauera wraz ich dekonwolucją dla katalizatorów Fe-FER0.018, Fe-FER0.036 i Fe-FER0.072 po kontakcie z $N_2O$. (**H5**)

Interakcja Fe-FER z $N_2O$ prowadziła do utlenienia formy Fe(II) do Fe(III). Najlepszą zgodność między zmierzonymi i dopasowanymi widmami uzyskałam dokonując dekonwolucji widm Mössbauera na dwie składowe ($\chi 2$ = 0.98–1), Tablela 2. Składową o IS = 0.39–0,47 mm/s ze stosunkowo wysoką wartością QS = 1.70–1.87 mm/s przypisałam jonom Fe(III) o niskiej symetrii. Dominujący (~64%), szeroki sygnał występujący w widmie Mössbauera (IS = 0.36–0.45 mm/s, Bhf = 42 T) reprezentuje składową relaksacyjną, którą zwykle przypisuje się magnetycznie uporządkowanym Fe-O kompleksom, tworzącym się w wyniku interakcji z $N_2O$.[60, 94] Obecność tej komponenty w widmie Mössbauera wskazuje na obecność paramagnetycznych nadsubtelnych oddziaływań w formach Fe utworzonych przez reakcję z $N_2O$. [16, 77, 89, 96, 98-104, 108-112]

Tabela 2. Parametry otrzymane z dekonwolucji widm Mössbauera Fe-FER0.018, Fe-FER0.036 i Fe-FER0.072 po kontakcie z $N_2O$.

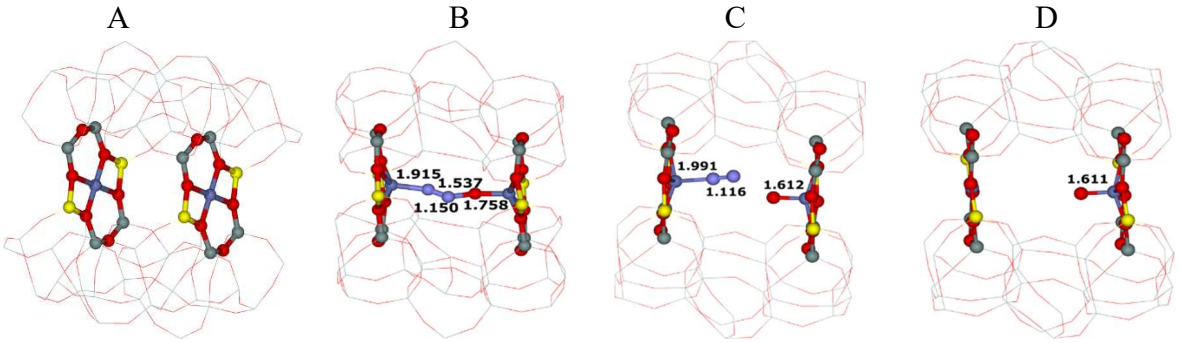
| Fe/FER | IS | QS | $B_{hf}$ | Zawartość | Fe forma |
|---|---|---|---|---|---|
| Si/Al | mm/s | | T | % | |
| 0.018 | 0.47 | 1.70 | | 28 | Fe(III) |
| | 0.43 | | 42 | 72 | Fe(III) |
| 0.036 | 0.39 | 1.73 | | 35 | Fe(III) |
| | 0.45 | | 42 | 65 | Fe(III) |
| 0.072 | 0.43 | 1.86 | | 34 | Fe(III) |
| | 0.36 | | 42 | 66 | Fe(III) |

Próbki Fe-FER o dobrze zdefiniowanej, przy użyciu spektroskopii Mössbauera, lokalizacji kationów Fe zastosowałam następnie jako katalizatory w rozkładzie $N_2O$. Moim celem było określenie aktywności katalitycznej poszczególnych form specjacyjnych. Aktywność katalityczna Fe-FER (Fe/Al 0.018, 0.036, 0.072) (Rys. 9A) w rozkładzie $N_2O$ wzrastała proporcjonalnie ze wzrostem stężenia Fe w badanych próbkach w zakresie temperatur 325–450 °C.[16]




Rys. 9. (A) Konwersja $N_2O$ w obecności badanych zeolitów Fe-FER Fe-FER$_{0.018}$ (●), Fe FER$_{0.036}$ (▲) and Fe-FER$_{0.072}$ (■). (B) Wartość TOF w 375°C (♦) , 400°C (♦), and 425°C (♦) wyznaczona dla Fe(II) w β (β-1+ β-2) kationowych pozycjach w zależnośći od stężenia żelaza. **(H5)**

Wyniki naszych badań jak i innych zespołów badawczych wykazały, że jony Fe(II) koordynowane do sieci zeolitu mogą efektywnie rozkładać cząsteczkę $N_2O$ dodatkowo stabilizując aktywną formę tlenu (α-tlen) na centrum żelazowym. Wyniki obliczeń DFT sugerowały, że w Fe-FER współdziałanie dwóch jonów Fe(II) znajdujących się w pozycjach kationowych β po przeciwnych stronach pierścienia w ośmioczłonowym kanale może odgrywać istotną rolę w aktywacji cząsteczki $N_2O$ (Rys. 10). [10, 62]




Rys. 10. (A) Aktywne katalitycznie jony Fe(II) w pozycji β w Fe-FER, zlokalizowane w 8-członowym kanale zeolitu FER, (B) ich interakcja z $N_2O$, (C) adsorpcyjne formy pośrednie: Me… NN oraz O=Me, (D) produkt Me O=Me. Odległości są angstremach. Atomy Si na szaro, atomy O na czerwono, atomy Al na żółto i atomy Fe na niebiesko.

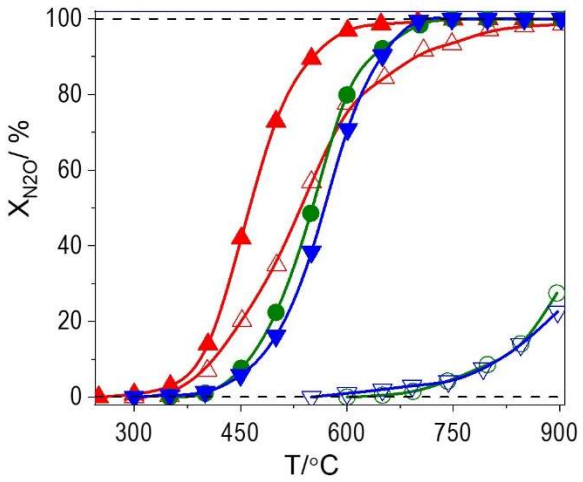
Wartość konwersji $N_2O$ otrzymaną w testach katalitycznych rozkładu $N_2O$ na badanych Fe-FER próbkach, wykorzystano do obliczenia wartości TOF dla Fe(II) w kationowej pozycji β (wykorzystałam dane ilościowe uzyskane z badań spektroskopowych Mössbauera) By określić związek między strukturą centrum aktywnego a aktywnością katalityczną założyłam, iż tylko jony Fe(II) w pozycjach β oferowały aktywność katalityczną w rozkładzie $N_2O$ (Rys. 9B). Wartość TOF rośnie liniowo wraz ze wzrostem temperatury i ilością Fe (II) zawartego w β miejscach. Wskazuje to, że aktywność rozkładu $N_2O$ zależy bezpośrednio od obecności Fe (II) w kationowych pozycjach β .[16, 89, 94]

Podsumowując, **w oparciu o szczegółową analizę danych katalitycznych jak i tych uzyskanych z badań spektroskopowych (spektroskopia Mössbauera i FTIR) dowiodłam, że jony Fe(II) ulokowane w pozycjach kationowych β stanowią centra aktywne w reakcji rozkładu $N_2O$.** Wykazałam, że wraz ze wzrostem stężenia Fe w zeolicie FER rośnie prawdopodobieństwo zajęcia przez jony Fe(II) dwóch pozycji kationowych β tworzących parę kationową, która efektywnie współdziała w rozkładzie cząsteczki $N_2O$. Tym samym udowodniłam, że w reakcji rozkładu $N_2O$ kluczowym czynnikiem jest lokalizacja kationów żelaza(II) w pozycjach β. Dodatkowo, moje **badania pokazują, że kontrolowana dystrybucja kationów w odpowiednich pozycjach sieci zeolitu zapewnia wysoką aktywność katalityczną zeolitów Fe-FER w reakcjach katalitycznych.**

### 6.3. Wysokotemperaturowy rozkład $N_2O$. Rola matrycy zeolitowej w stabilizacji żelazowych centrów aktywnych

Głównym celem badań przedstawionych w pracach **H8-10** był zdefiniowanie czynników wpływających na stabilność centrów żelazowych umieszczonych w różnych typach matryc zeolitowych (FER, * BEA i MFI) w wysokotemperaturowym rozkładzie $N_2O$ (HT-$N_2O$). Wyniki katalityczne zostały poparte analizą natury żelazowych centrów przy zastosowaniu opracowaych uprzednio metodologii dla spektroskopii Mössbauera i FTIR. Analizie poddałam wpływ procesu starzenia na stabilność zarówno centrów Fe jak i samego szkieletu zeolitu.
Seria zeolitów Fe-FER, Fe-MFI i Fe-*BEA (Fe/Al 0.23–0.27, wprowadzenie jonów żelaza metodą impregnacji, kalcynacja w 950 °C) została podzielona na dwie części. Pierwsza, nie poddana dalszym modyfikacjom została oznaczona jako świeże próbki. Druga część została poddana procesowi 12-dniowego starzenia w warunkach zbliżonych do stosowanych przy utlenianiu $NH_3$ w procesie produkcji $HNO_3$ (1% $O_2$, 15% $H_2O$, 10% NO w $N_2$, 800 °C). Próbki po starzeniu oznaczyłam indeksem 12d. [32, 71, 75, 76]

Aktywność katalityczną zarówno świeżych jak i próbek starzonych badałam w zakresie temperatur od 900 do 200 °C (Rys. 11). Świeże katalizatory zeolitowe wykazały prawie całkowitą konwersję $N_2O$ w temperaturach wyższych niż 700 °C. Proces starzenia skutkował spadkiem konwersji $N_2O$ do ok. 30 % dla zeolitów Fe-MFI12d i Fe-*BEA12d. Natomiast, starzony katalizator Fe-FER12d nadal wykazywał wysoką aktywność katalityczną porównywalną z niestarzonym Fe-FER (> 90 %), Rys. 11. [32, 71, 75, 76]




Rys. 11. Konwersja $N_2O$ na swieżych Fe-FER▲, Fe-*BEA●, Fe-MFI ▲ i poddanych procesowi starzenia Fe-FER12d Δ, Fe-*BEA12d ○, Fe-MFI Δ w rozkładzie HT-$N_2O$. (**H8, H10**)

Do określenia natury centrów aktywnych Fe oraz wpływu procesu starzenia wykorzystałam spektroskopie FTIR i Mössbauera. Widma FTIR zarówno świeżych, jak i poddanych starzeniu Fe-zeolitów potwierdziły brak centrów kwasowych Brønsteda, a więc całkowitą dehydroksylację

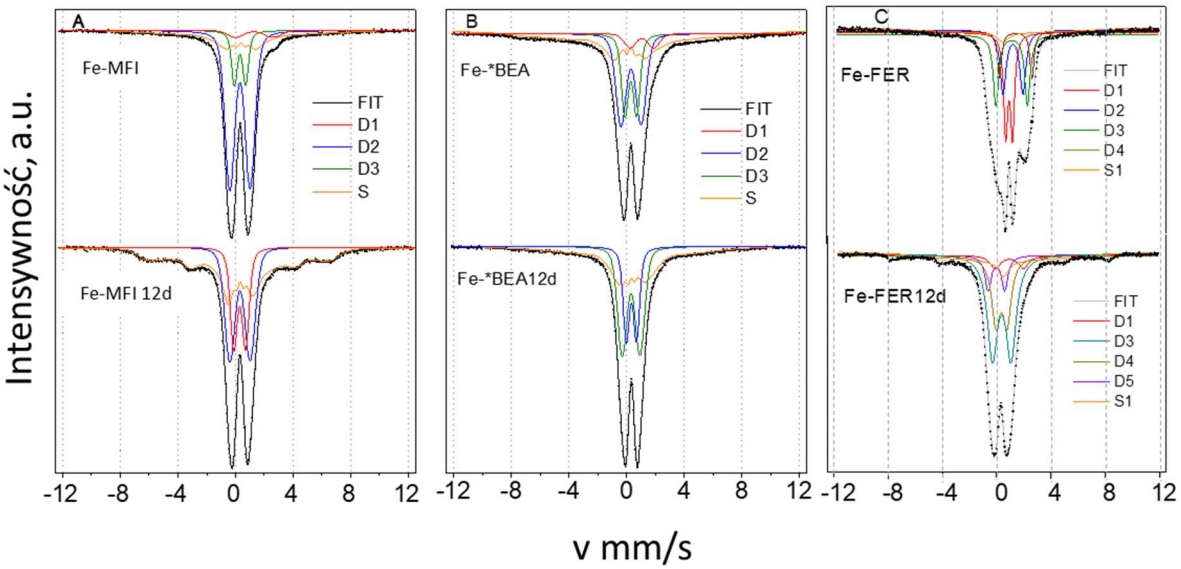
powierzchni zeolitu. Do określenia stężenia kationów Fe(II) wykorzystałam $d_3$-acetonitryl i NO jako cząsteczek sond (Tabela 3).

Tabela 3. Całkowite stężenie żelaza (z chemicznej analizy) i Fe(II) w Fe-zeolitach wyznaczone z pomiarów FTIR sorpcji NO [(a)] i $d_3$-acetonitrylu [(b)].

| Próbka | Fe | Fe(II) [a] | Fe(II)[b] |
|---|---|---|---|
| | μmol $g^{-1}$ | | |
| Fe-MFI | 340 | 10 | 14 |
| Fe-MFI12d | 340 | 2.0 | 2.7 |
| Fe-*BEA | 290 | 24 | 28 |
| Fe-*BEA12d | 290 | 1.0 | 0.8 |
| Fe-FER | 161 | 32 | 37 |
| Fe-FER12d | 161 | 5.8 | 4.1 |

Stężenie Fe(II) w katalizatorach poddanych procesowi starzenia było kilkukrotnie niższe w porównaniu do stężenia Fe(II) w katalizatorach niestarzonych (Tabela 3). Zastosowanie NO jako sondy (Tabela 3) także wskazało na fakt, iż Fe-MFI i Fe-*BEA zawierały niższe stężenia Fe(II) w porównaniu z Fe-FER. Wśród próbek starzonych najwyższe stężenie Fe(II) posiadał Fe-FER12d.

Widma Mössbauera próbek $^{57}$Fe-FER, -MFI i -*BEA, przed i po procesie starzenia, wraz z dopasowanymi krzywymi uzyskanymi z dekonwolucji przedstawiono na Rys. 12. Analiza ta umożliwiła scharakteryzowanie zarówno Fe (II) znajdującego się w pozycjach kationowych, jak i form Fe (III) obecnych w badanych zeolitach (Fig.13).[16, 71, 75, 94]




Rys. 12. Widma Mössbauera świeżych i starzonych (A) $^{57}$Fe-MFI, (B) $^{57}$Fe-*BEA i (C) $^{57}$Fe-FER.

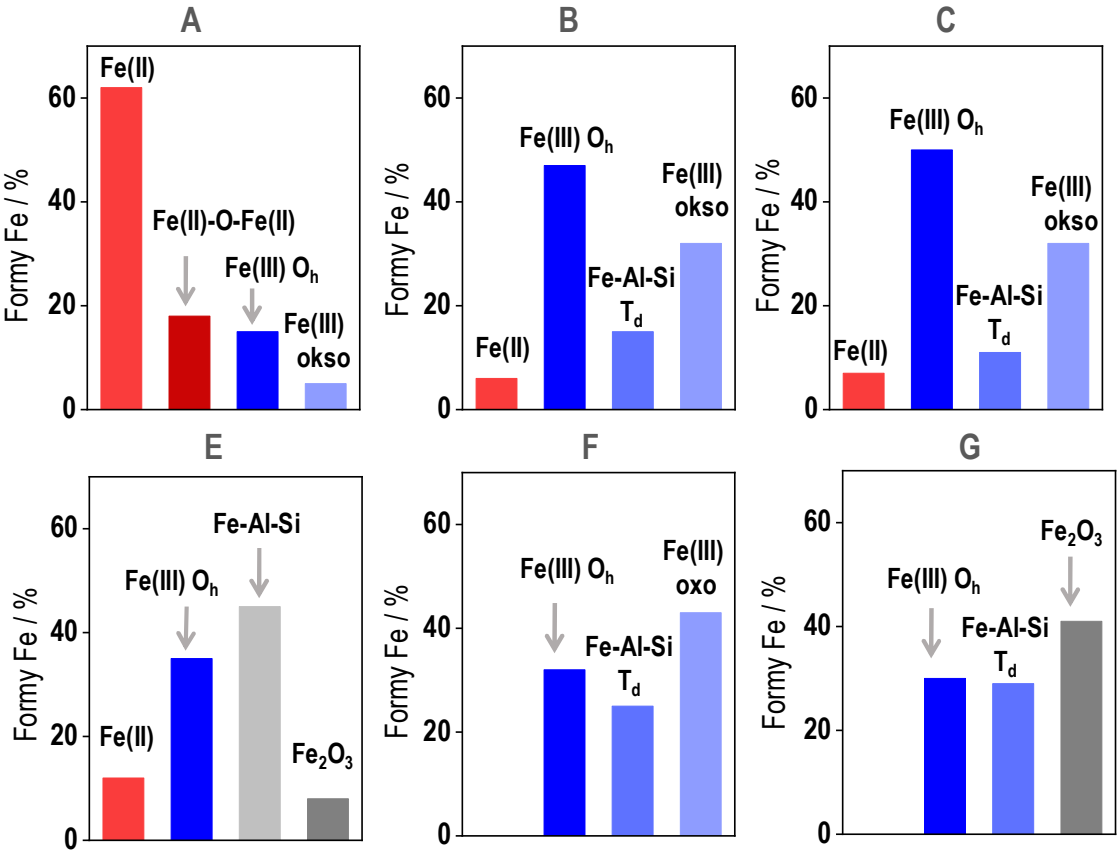
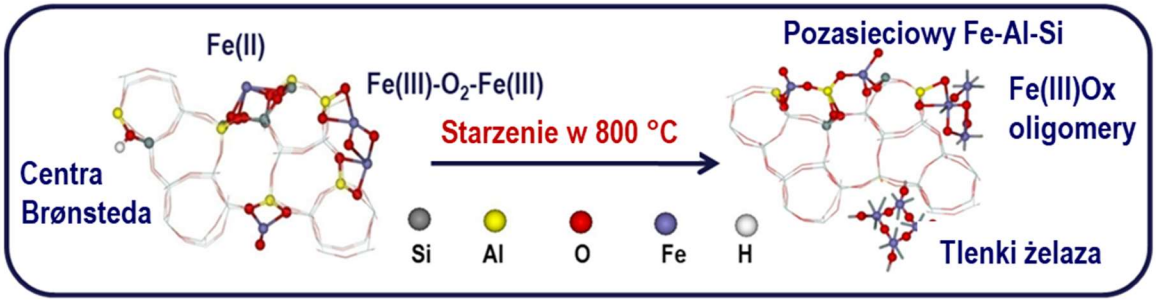



Fig. 13. Stężęnie poszczególnych form żelaza w świeżych Fe-FER (A), Fe-*BEA(B), Fe-MFI (C) i poddanych procesowi starzenia Fe-FER12d (E), Fe-*BEA12d (F), Fe-MFI (G).

Składowe D1 (IS = 0.89 i QS = 0.41 mm/s) i D2 (IS = 1.26 i QS = 2.60 mm/s) charakteryzujące Fe (II) w pozycjach kationowych występowały w Fe-FER, Fe-*BEA i Fe-MFI. Największe Fe (II) tj. 28% zawierał Fe-FER, natomiast Fe-MFI i Fe-*BEA zawierał jedynie 6–7% Fe(II) z całkowitego stężenia Fe. W widmach Mössbauera świeżych Fe-zeolitów obecne były komponenty D3, D4 i S1 charakteryzujące Fe(III), które zostały przypisane odpowiednio Fe(III)-okso Oh, Fe(III)Td i tlenkom żelaza. Jedynie w widmie Fe-FER12d obecna jest komponenta charakterystyczna dla Fe(II) w pozycji kationowej, podczas gdy w Fe-MFI12d i Fe-*BEA12d obecne są jedynie formy żelaza trójwartościowego (D3-D5, S1). W przypadku Fe-FER obserwowany był spadek stężenia Fe(II) z 28 %, w przypadku niestarzonego Fe-FER, do 6% deterkowanych w starzonym Fe-FER12d.

Wykazałam więc, że proces starzenia Fe-zeolitów prowadzi to transformacji Fe(II) do Fe(III), co zostało schematycznie przedstawione na Rys. 14. Starzony zeolit Fe-FER12 jako jedyny posród badanych Fe-zeolitów zawiera aktywna katalitycznie formę Fe(II).[71, 75]




Rys. 14. Zmiany form żelaza w zeolitach mające miejsce podczas starzenia. **(H10)**

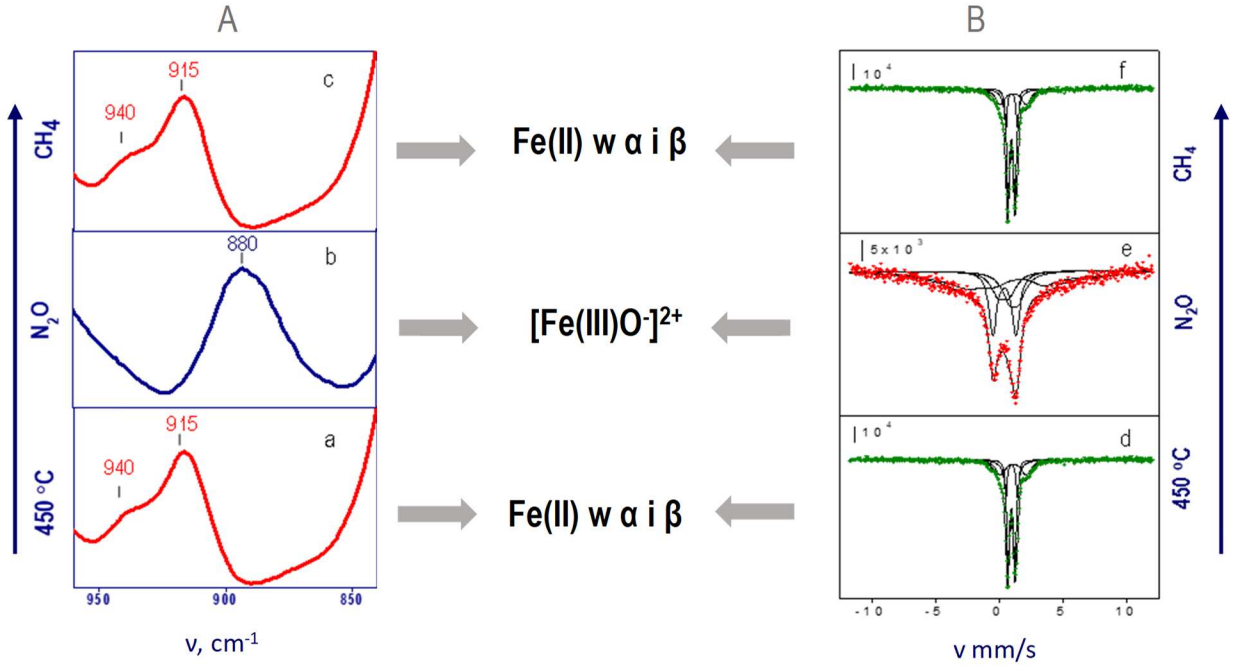
Analiza wyników badań strukturalnych oraz danych katalitycznych umożliwiła mi stwierdzenie, że **kluczową rolę w procesie wysokotemperaturowego rozkładu HT-$N_2O$ istotną rolę odgrywają kationy Fe(II), które są efektywnie stabilizowane jedynie w zeolicie FER**. Tej zdolności nie wykazuje struktura ani MFI ani *BEA. Należy wziąć pod uwagę, że parametry, które kontrolują stabilność centrów aktywnych są kombinacją cech strukturalnych zeolitu i składu chemicznego w tym stężnia żelaza i liczby atomów Al. Zatem moje badania potwierdziły, że **jedynie Fe(II) skoordynowany do 6-cioczłonowego pierścienia zeolitowego zawierającego dwa atomy Al (parę glinową), stanowi miejsce aktywne w rozkładzie HT-$N_2O$.**

## 6.4. Binuklearne struktury metali przejściowych stabilizowane w FER jako centra aktywne w rozszczepieniu $N_2O$ i utlenianiu metanu

Konwersja metanu, głównego składnika gazu ziemnego, w kluczowe surowce chemiczne jest dużym wyzwaniem dla katalizy. Zamiast energochłonnego, stąd kosztownego reformingu parowego metanu prowadzącego do otrzymania gazu syntezowego ($CO + H_2$), który następnie jest przekształacany w węglowodory (synteza Fischera – Tropscha), bezpośrednie utlenianie metanu do metanolu, stanowiłoby istotny krok w kierunku obniżenia kosztów przeróbki metanu. Z racji najwyższej energii wiązania C–H (423 kJ/mol) i jego najsłabszej polaryzacji spośród cząsteczek węglowodorów transformacja metanu do metanolu lub innych związków organicznych zawierających tlen (np. dimetyl eter, kwas mrówkowy, czy formaldehyd) wymaga użycia wysoko reaktywnej formy tlenu ($\alpha$-tlen lub $\alpha$-O) [21, 54, 67, 91, 92, 113-115] Rozważając wyniki moich wcześniejszych badań interesującym wydało się określenie czy wysoko reaktywna forma tlenu pochodząca rozkładu $N_2O$ może efektywnie katalizować proces utlenienia tego węglowodoru.

W swoich badaniach nad tym tematem (**H11**) wykorzystałam serię zeolitów M-FER modyfikowanych jonami Co, Ni lub Fe (M/Al między 0.04 a 0.30) celem wygenerowania centrów bimetalicznych w 8-członowym kanale zeolitu (Rys. 10). Podobie jak w przypadku omawianych uprzednio badań, w celu zbadania właściwości redoks M-FER w reakcji utleniania metanu do metanolu przez $N_2O$ wykorzystałam spektroskopię *in-situ* FTIR oraz spektroskopię Mössbauera (**H11**).

Analiza widm FTIR drgań rozciągających antysymetrycznych T-O-T w sieć zeolitowej potwierdziła obecność kationów M(II) odpowiednio w pozycjach kationowych α i β. Powinnam nadmiemić, że wszystkie obserwowane efekty spektroskopowe były podobne dla wszystkich badanych zeolitach M-FER (Ni, Co, Fe) stąd zostały one tutaj przedyskutowane na przykładzie Fe-FER (Rys. 15A). **Pomiary FTIR po interakcji M-FER z $N_2O$ w temperaturze pokojowej i po desorpcji w 200 °C wykazały, że pasmo charakteryzujące kationy Fe(II) w pozycji kationowej β uległo przesunięciu do częstości ~ 880 $cm^{-1}$, co wyraźnie wskazuje na wzrost siły oddziaływania kation-zeolit. Pasmo to przypisałam kompleksowi $[M=O]^{2+}$, zawierającemu α-O** (Rys. 15A).




Rys. 15. (A) Widma FTIR i (B) widma Mössbauera zeolitu Fe-FER po dehydratacji (a, d), dehydratacji, 10-minutowej interakcji z $N_2O$ a następnie desorpcji (200 °C , 5 min) (b, e), dehydratacji, interakcji z $N_2O$, desorpcji $N_2O$, kontakcie z $CH_4$ w RT przez 10 min a następnie ewakuacja w 200 °C przez 5 min (c, f).

Nowo utworzone maksimum (880 $cm^{-1}$) jest stabilne nawet podczas desorpcji w 200 °C. Reaktywność nowo utworzonego kompleksu $[M=O]^{2+}$ w M-FER wobec cząsteczki metanu monitorowałam przy użyciu spektroskopii FTIR w warunkach *in-situ* (Rys. 15Ac). Kontakt metanu z zeolitem, w którym uprzednio wygenerowano aktywne formy tlenu (poprzez kontakt z $N_2O$) skutkował stopniowym spadkiem intensywności pasm odpowiadających α-O pasm (880 $cm^{-1}$) oraz powstaniem pasm charakterystyczne dla Me(II) w pozycjach kationowych α i β (940 i 915 $cm^{-1}$) (Rys. 15A).[116, 117] Wyniki te potwierdziły zatem redukcję α-O przez metan.

Dzięki analizie widm FTIR po interakcji z metanem w tak rejonie drgań rozciągających jak i deformacyjnych dokonałam detekcji form powstałych w wyniku utleniania metanu: $CH_3OH$,

$HCOO^-$ i $CH_3O^-$. Obecność pasm typowych dla metanolu, formaldehydu czy mrówczanu potwierdziła, że protonacja grup metokyslowych przebiega łatwiej na binuklearnych centrach aktywnych w porównaniu z izolowanymi kationami Fe w MFI – w tym przypadku produktami transformacji metanolu były grupy metoksylowe.[114] W przypadku badanych M-FER obecność metanolu i innych produktów utleniania wskazuje, że dochodzi do łatwej protonacji produktów pośrednich, dlatego też obecnośc pary wodnej jako dodatkowego składnika mieszaniny reakcyjnej nie jest potrzebna.

Spektroskopia Mössbauera została wykorzystana do analizy stopnia utlenienia i koordynacji form żelaza obecnych w próbce $^{57}$Fe-FER (Fe/Al 0.04). Widma Mössbauera, zarejestrowane w tych samych warunkach co widma FTIR, przedstawiono na Rys. 15B, a odpowiadające im parametry Mössbauera zestawiono w Tabeli 4. Wykorzystując wcześniej określone parametry Mössbauera dla Fe w FER pokazałam, że analizowana $^{57}$Fe-FER próbka zawierała wyłącznie kationy Fe(II), zlokalizowane w pozycjach kationowych α i β, z czego 75% całkowitego Fe (II) znajdowało się w pozycjach kationowych β (Rys. 15B, Tabela 4).

Tabela 4. Parametry Mössbauera i procentowy udział poszczególnych form Fe w $^{57}$Fe-FER po interakcji z $N_2O$ i $N_2O$ i $CH_4$.

| Fe-FER | IS | QS | $B_{fh}$ | Zawartość | Fe formy | Fe(II)/Fe(III) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe/Al 0.04 | mm/s | | T | % | | |
| Dehydratacja | 0.98 | 0.49 | | 35 | Fe(II) | 100/0 |
| @ 450 °C | 1.00 | 0.78 | | 40 | Fe(II) | |
| | 1.05 | 2.10 | | 25 | Fe(II) | |
| $+N_2O$ | 1.12 | 0.71 | | 20 | Fe(II) | 20/80 |
| @ 200 °C | 0.31 | 0.88 | | 15 | Fe(III) | |
| | 0.37 | 1.80 | | 25 | Fe(III) | |
| | 0.53 | - | 46 | 45 | Fe(III) | |
| $+N_2O/CH_4$ | 0.98 | 0.49 | | 35 | Fe(II) | 100/0 |
| @ 200 °C | 0.95 | 0.78 | | 40 | Fe(II) | |
| | 1.05 | 2.10 | | 25 | Fe(II) | |

Dzięki dekonwolucji widma Mössbauera FER po interakcji z $N_2O$ (Rys. 15B, Tabela 4) uzyskałam informację o prawie całkowitym utlenienieniu Fe(II) do Fe(III). Kolejno po kontakcie z $CH_4$ stwierdziłam obecność składowych o parametrach odpowiadających wyłącznie formie Fe(II). Tym samym potwierdziłam redukcję Fe(III) do Fe(II) za pomocą $CH_4$ (Rys. 15B, Tabela 4). [23, 25, 116, 117]

Do analizy produktów utleniania metanu wykorzystałam spekrometrię mas. Stwierdziłam, że oddziaływanie $CH_4$ z M-FER wcześniej utlenionym w obecności $N_2O$ prowadziło do powstania metanolu, który został uwolniony ze zeolitu bez konieczności użycia pary wodnej. Na podstawie

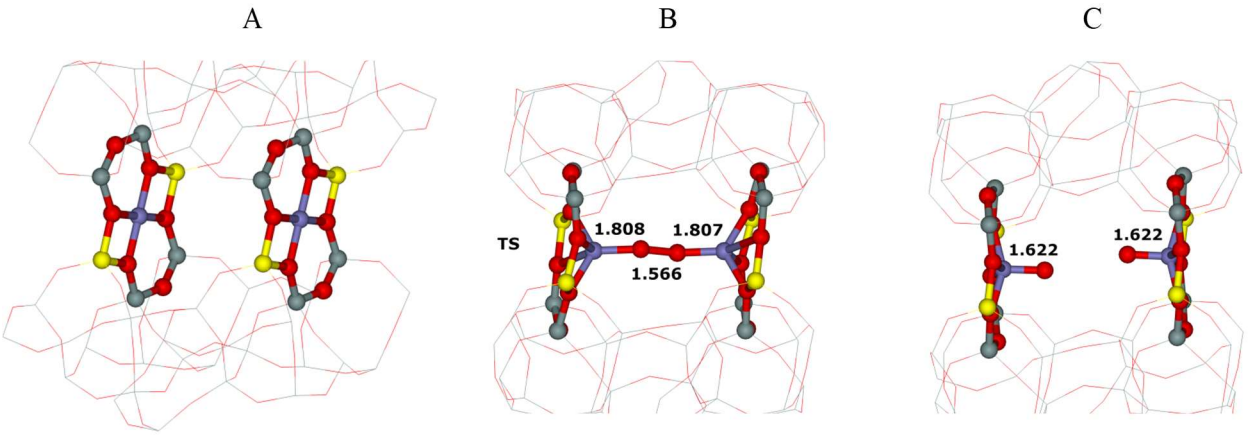
wyników spektrometrii mas obliczyłam, że Fe-FER, Ni-FER i Co-FER wytwarzały odpowiednio 0.21, 0.32 i 0.24 mola metanolu/mol Me.

Podsumowując, **po raz pierwszy wyniki moich badań pokazały, że aktywne formy tlenu α-O można wygenerować już w RT na drodze rozszczepienia wiązania w cząsteczce $N_2O$ na binuklearnych centrach M w FER (M=Co, Ni i Fe).** Stabilizowany na kationach α-O powstaje przez oderwanie atomu O z $N_2O$ dzięki kooperacji kationowego centrum bimetalicznego. **Powstały α-O selektywnie utleniania metanu do metanolu.** Protonowanie grup metoksylowych w celu uzyskania metanolu i innych produktów utleniania, w przeciwieństwie do wszystkich wcześniej opisanych układów opartych na zeolitach, zachodzi spontanicznie bez konieczności użycia pary wodnej.[51, 52, 54, 92, 113, 118-120] Ta różnica sprawia, że ekstrakcja produktów utleniania jest znacznie łatwiejsza, ponieważ produkty utleniania łatwo desorbują z M(II)-FER do fazy gazowej.

***Ww. wyniki moich badań zostały opublikowane w czasopiśmie Communications Chemistry, Nature Research.***

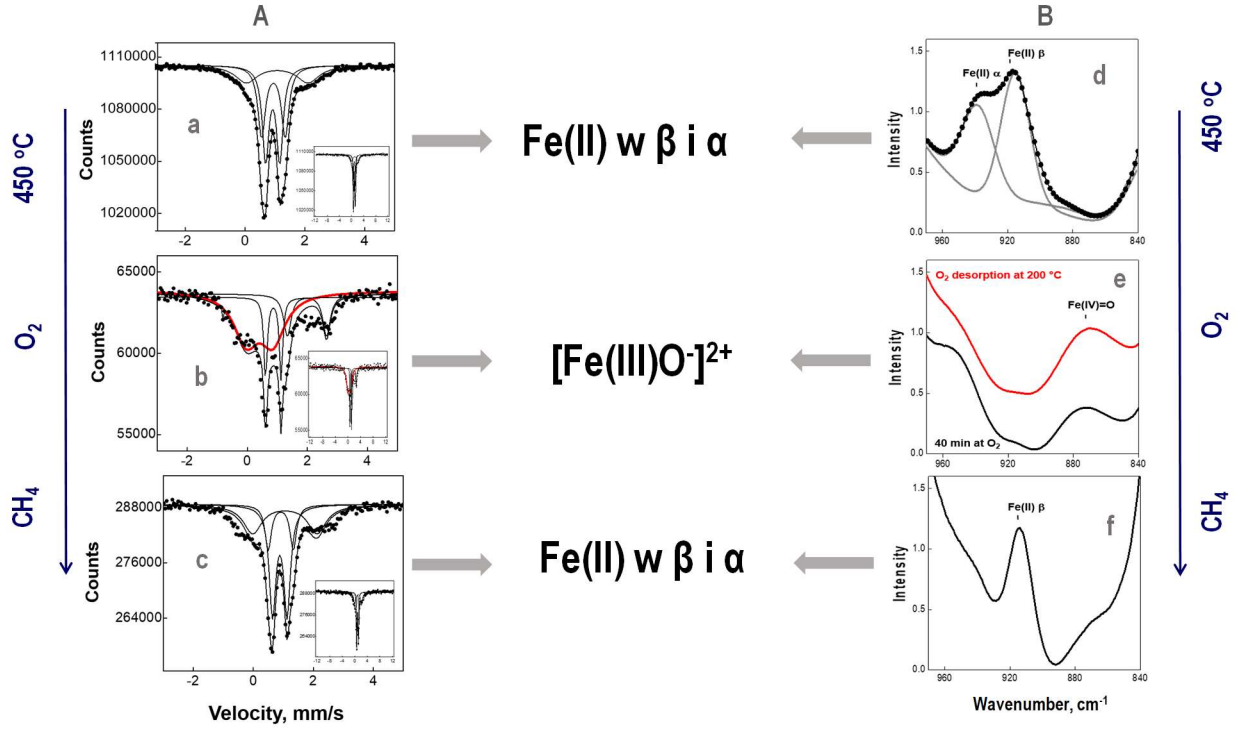
## 6.5. Rozszczepienie tlenu molekularnego i bezpośrednie utlenianie metanu do metanolu na binuklearnych centrach Fe w FER

Obliczenia DFT wyraźnie sugerują, że binuklearne centra Fe w FER są zdolne do homolizy wiązania $O_2$ i stabilizacji dwóch α-O na kationach żelaza (Rys. 16).[58] **Zastosowanie tlenu molekularnego jako łatwodostępnego, przyjaznego dla środowiska i taniego utleniacza stanowi jedno z największych wyzwań w katalizie.** Zatem dlaszym etapem moich badań **(H12) była analiza przy użyciu spektroskopii FTIR i Mössbauer właściwości binuklearnych centrów Fe w dysocjacji $O_2$ i bezpośredniego utleniania metanu do metanolu**. \




Rys. 16. (A) Binuklearne centrum aktywne w pierścieniu 8-członowym zeolitu FER. (B) Stan przejściowy (TS) utworzony w obecności kationów żelaza w pozycjach β oraz cząsteczki $O_2$. (C) Produkt Fe═O O═Fe. Odległości w angstremach. Atomy Si na szaro, atomy O na czerwono, atomy Al na żółto i atomy Fe na niebiesko. (**H12**)

Do badań wykorzystałam Fe-FER o niskim stosunku Fe/Al równym 0.04. W poprzednich pracach potwierdziłam, że niska zawartość Fe w FER gwarantuje lokalizacje Fe(II) wyłącznie w kationowych pozycjach bez tworzenia form okso. Dzięki zastosowaniu spektroskopii Mössbauera możliwa była analiza stopnia utlenienia i koordynacji form Fe w badanym $^{57}$Fe-FER po dehydratacji, interakcji z $O_2$ i następczej reakcji z metanem.
Stosowne widma Mössbauera przedstawiłam na Rys. 17A, a odpowiadające im parametry Mössbauera zestawiłam w Tabeli 5.




Rys. 17. Widma (A) Mössbauera i (B) FTIR zeolitu Fe-FER po ewakuacji (450 °C,3 h) (a, d), ewakuacji, 10-minutowej interakcji z $O_2$ oraz desorpcji $O_2$ przy 200 °C przez 5 min (b, e), ewakuacja, 10-minutowa interakcja z $O_2$, desorpcji $O_2$ , następczej interakcjj z $CH_4$ w RT przez 10 min i ostatecznie desorpcji (200 °C przez 5 min) (c, f).

Wyniki otrzymane z analizy widm Mössbauera potwierdziły obecność wyłącznie atomowo zdyspergowanego Fe(II) zlokalizowanego w pozycjach kationowych α i β (Tabela 5, Rys. 17A). Kolejno, potwierdziłam, że oddziaływanie Fe-FER z $O_2$ w już w temperaturze pokojowej skutkowało utlenieniem żelaza Fe(II) i wytworzeniem form α-O w postaci komplesku Fe(III)-$O^-$ = $[Fe(IV)O]^+$ (obecność komponenty: IS = 0.38 i QS = 0.78 mm/s) (Rys. 17). Parametry Mössbauera chrakteryzujące α-O z rozszczepienia cząsteczki $O_2$ mają zbliżone wartości do tych uzyskanych dla Fe-FER po interakcji z $N_2O$.

Tabela 5. Parametry Mössbauera i procentowy udział poszczególnych form Fe w zeolicie $^{57}$Fe-FER po dehydratacji oraz kontakcie z $O_2$ i $CH_4$.

| $^{57}$Fe-FER | IS | QS | Zawartość | Fe form |
|---|---|---|---|---|
| Fe/Al 0.04 | mm/s | | % | |
| 450 °C | 0.93 | 0.46 | 33 | Fe(II) |
| | 0.98 | 0.72 | 40 | Fe(II) |
| | 1.02 | 2.06 | 27 | Fe(II) |
| + $O_2$ | 0.89 | 0.51 | 10 | Fe(II) |
| | 1.60 | 1.32 | 18 | Fe(II) |
| | 0.38 | 0.78 | 72 | Fe(III)-$O^-$ |
| + $O_2/CH_4$ | 0.98 | 0.49 | 39 | Fe(II) |
| | 0.90 | 0.83 | 31 | Fe(II) |
| | 1.05 | 2.14 | 30 | Fe(II) |

Tym samym uzyskałam dowód na utlenianie Fe(II) przez $O_2$ i powstanie dwóch centrów α-O stabilizowanch na binuklearnych centrach kationowych $Fe^{2+}$ w FER. Jako główną właściwość α-O uważa się jego zdolność utleniania $H_2$, CO, benzenu i metanu.[20, 23, 25, 91, 92, 113] Zatem utlenianie tych cząsteczek stanowi niekwestionowany dowód na obecność α-O. W swoich badaniach użyłam cząsteczki metanu nie tylko aby określić właściwości utleniających formy α-O, ale także ze względu na olbrzymi potencjał ekonomiczny jaki niesie ze sobą proces utleniania metanu do metanolu. Dekonwolucja widma Mössbauer, zarejestrowanego po interakcji utlenionego przez $O_2$ Fe-FER z metanem, a następnie ewakuacji potwierdziła redukcje $[Fe(IV)O]^{2+}$ do Fe(II) (Rys. 17A) Redukcja aktywnych form O stabilizowanych na Fe-FER przez $CH_4$ stanowi wyraźny dowód na tworzenie się α-O na Fe-FER po interakcji z $O_2$.[58]

Także analiza widm FTIR dostarczyła dowody na utlenienie Fe(II) w pozycjach kationowychw obecności tlenu, potwierdza to pojawienie się nowego pasma przy około 880 $cm^{-1}$ (Rys. 17B). Powstanie pasma przy 880 $cm^{-1}$ było już obserwowane w czasie utleniania Fe-FER przez $N_2O$. Podobnie jak w przypadku reakcji z $N_2O$, oddziaływanie utlenionych przez $O_2$ form żelazowych w zeolicie Fe-FER z metanem już w temperaturze pokojowej skutkowało regeneracją centrów Fe(II) (Rys. 17B). Wysoka wartość stosunku molowego metanolu na mol kationów Fe(II) w β pozycjach (0.63 $mol_{CH3OH}/mol_{Fe}$) był wyraźnym dowodem na to, że metanol był głównym produktem selektywnego utleniania metanu.

Podsumowując, udowodniłam, że specyficzna lokalizacji żelazowych centrów binuklearnych w zeolicie Fe-FER aktywuje cząsteczkę $O_2$, prowadząc do powstania fromy α-tlenu, która jest w stanie utlenianić metan do metanolu już w temperaturze pokojowej.[58] Produkty reakcji były substancjami lotnymi, a zatem nie występowała konieczność ekstrakcji ww. produktów wodą ani medium wodno-organicznym. [24-26, 118-120]

Warto podkreślić, że **moje badania po raz pierwszy pokazały, że nieorganiczny system zawierający binuklearne Fe centra w sieci zeoliu jest w stanie efektywnie, już w tempeaturze pokojowej, zdysocjować cząsteczkę tlenu prowadząc tym samym do otrzymania wysoce reaktywnych form tlenu zdolnych do utlenienia inertnej cząsteczki metanu**. Tym samym zeolit naśladuje enzymy. Uwolnienie cząsteczki metanolu powoduje rekonstrukcję binuklearnych centrów Fe(II), umożliwiając rozpoczęcie nowego cyklu redoksowego $O_2/CH_4$. Odkrycie to otwiera możliwości opracowania aktywnego i stabilnego systemu do selektywnego utleniania wysoce stabilnych cząsteczek metanu do metanolu w warunkach niskich temperatur co ma niebagatelne znaczenie ekonomiczne. *Wynik ten stanowi przełom w rozwoju technologii przetwarzania metanu w produkty ciekłe, będące nośnikami energii i stanowiące platformy do produkji innych związków organicznych.*

**Wyniki te zostały niedawno opublikowane w prestiżowym, multidyscyplinarnym czasopiśmie, *Science Advances,* American Association for the Advancement of Science.**

### 6.6. Podsumowanie głównych osiągnięć naukowych

Prezentowana seria 12 oryginalnych artykułów składa się na osiągnięcie naukowe zatytułowane *„Centra aktywne w katalizatorach zeolitowych: analiza na poziomie atomowym metodą FTIR i spektroskopii Mössbauera”,* które stanowi kompleksowe podejście do opracowania i analizy centrów aktywnych w matrycach zeolitowych odpowiedzialnych za aktywność w katalizie kwasowej i redoksowej. Szczególny nacisk położono na innowacyjne zastosowanie spektroskopii FTIR i Mössbauera jako narzędzi do określenia ścieżek/mechanizmu reakcji katalitycznych przebiegających na zeolitach bądź metalozeolitach. Jednym z ważnych aspektów osiągnięcia naukowego jest zrozumienie roli jaką odgrywa rozmieszczenia atomów Al w matrycy zeolitowej na aktywności katalityczną w reakcjach katalizy kwaśnej takich jak oligomeryzacja propenu i odwodnienie etanolu.

Ponadto, oba narzędzia spektroskopowe, tj. spektroskopia IR i spektroskopia Mössbauera zostały wykorzystane do zbadania natury centrów Fe, Co, i Ni stablizowanych w zeolitach o różnej topologii MFI, * BEA i FER aktywnych w reakcji rozkładu $N_2O$ i procesie utelniania metanu do metanolu przy użyciu $N_2O$ i $O_2$. Wyniki badań spektroskopowych były dsyskutowane w połączeniu z wynikami pomiarów katalitycznych.

Pierwsza część pracy habilitacyjnej dotyczyła określenia dystrybucji i lokalizacji atomów Al w strukturze MFI. Atomy glinu i tworzone przez nie grupy Brønsteda (SiOHAl) stanowią miejsca aktywne w reakcjiach katalizy kwasowej i są odpowiedzialne za aktywność katalityczną MFI w badanych reakcjach oligomeryzacji propenu i dehydratacji etanolu. Oligomeryzację propenu przeprowadzono na hydrotermalnie syntetyzowanych zeolitach H-MFI, o podobnym stosunku molowym Si/Al, a zawierających głównie pary atomów Al lub pojedyncze atomy Al w strukturze MFI. Wyniki katalityczne potwierdziły, że próbki MFI zawierające wysoką koncentrację par glinowych były bardziej aktywne w oligomeryzacji/aromatyzacji propenu niż ich analogi z wysoką

zawartością pojedynczych atomów Al. W celu zrozumienia mechanizmu procesów oligomeryzacji zachodzących na parach glinowych lub pojedynczych atomach Al w MFI zastosowana została spektroskopia FTIR w warunkach *in-situ*. Wyniki FTIR wskazały, że adsorpcja propenu i tworzenie produktów oligomeryzacji przebiega szybciej na próbkach MFI z przewagą pojedynczych atomów Al (izolowane protony). Natomiast z MFI ). Niemniej szybsza desorpcja produktów oligomeryzacji i aromatyzacji przebiega na MFI zawierającym głównie pary glinowe (2Al), co oznacza niższą energię stabilizacji karbokationów w obecności jednostek AlSiSiAl a tym samym szybszą desorpcję produktów reakcji (na MFI2Al). Oba zjawiska są konsekwencją sił odpychających występujących pomiędzy karbokationami stabilizowanymi na dwóch bliskich atomach Al w parach glinowych AlSiSiAl. Ponadto przedstawione wyniki badań pozwoliły na poprawną atrybucję pasm FTIR do produktów pojawiających się w poszczególnych etapach procesów oligomeryzacji/aromatyzacji propenu

Rola organizacji przestrzennej atomów Al w H-MFI została również potwierdzona w przemianie etanolu na wyższe węglowodory. Za pomocą szybkiej spektroskopii operando FTIR w połączeniu z GC-MS monitorowano poszczególne etapy przemiany etanolu na MFI z różną dystrybucją atmów glinu oraz analizowano powstające produkty odwodnienia etanolu. Wyniki badań FTIR pokazały, że miejsca kwasowe Brønsteda są łatwiej dostępne dla cząsteczek etanolu w MFI z dużą frakcją pojedynczych atomów Al (MFI1Al) w porównaniu z MFI z przeważającą ilością par glinowych (MFI2Al). Obecność dużej frakcji par glinowych MFI2Al spowodowała powstanie silnych wiązań wodoroych oraz etoksylowych produktów pośrednich. Obenośc tych dwóch produtków interacji ethanol-zeolit w widmie FTIR oraz analiza postępu reakcji za pomocą map dwuwymiarowej spektroskopii korelacji (2D COS) potwierdziły, że przemiana etanolu w MFIp przebiega ścieżką dysocjacyjną. Natomiast powierzchnia MFI z dużą ilością pojedynczych atomów Al (MFI1Al) nie posiadała form pochodzących od etanolu (półprodukty etoksy), co wskazuje, że związki te są łatwo uwalniane z pojedynczych atomów Al. Wyniki te potwierdzają, że odwodnienie etanolu na zeolicie MFI z dużą ilością pojedynczych atomów Al zachodzi na drodze asocjacyjnej.

Przedstawione wyniki dotyczące tak oligomryzacji propenu jak i odwodnienia etanolu potwierdzają po raz pierwszy, że rozkład atomów Al w strukturze MFI wpływa na mechanizm reakcji. Celowo dostrojona dystrybucja atomów Al otwiera w ten sposób drzwi do przygotowania wysoce selektywnych, dostosowanych do potrzeb katalizatorów zeolitowych.

Druga część pracy habilitacyjnej dotyczyła użycia metody FTIR i spektroskopii Mössbauera do określenia właściwości redoksowych centrów aktywnych metali przejściowych (Fe, Co, Ni) osadzonych w zeolitach o topologii FER, MFI i * BEA.

Przy wykorzystaniu spektroskopii Mössbauera zostały wyznaczone parametry charakteryzujące jony Fe(II) w pozycjach kationowych w zeolicie Fe-FER. Ponadto po raz pierwszy eksperymentalnie potwierdzona została obecność dwóch typów β pozycji (β-1 i β-2) w Fe-FER. W oparciu o szczegółową analizę danych katalitycznych jak i tych uzyskanych z badań

spektroskopowych (spektroskopia Mössbauera i FTIR) potwierdzono, że kationy Fe(II) ulokowane w pozycjach kationowych β stanowią centra aktywne w reakcji rozkładu $N_2O$. Przedstwaione wyniki badań wykazały, że wraz ze wzrostem stężenia Fe w zeolicie FER rośnie prawdopodobieństwo zajęcia przez jony Fe(II) dwóch pozycji kationowych β tworzących parę kationową, która efektywnie współdziała w rozkładzie cząsteczki $N_2O$. Dodatkowo, przedstawione wyniki badan pokazują, że kontrolowana dystrybucja kationów w odpowiednich pozycjach sieci zeolitu zapewnia wyskoką aktywność katalityczną zeolitów Fe-FER w reakcjach katalitycznych.

W wysokotemperaturowym rozkładzie $N_2O$ zdefiniowano czynniki wpływające na stabilność centrów żelazowych umieszczonych w różnych typach matryc zeolitowych (FER, * BEA i MFI). Wyniki katalityczne zostały poparte analizą natury żelazowych centrów przy zastosowaniu opracowanych uprzednio metodologii dla spektroskopii Mössbauera i FTIR. Analizowano także wpływ procesu starzenia na stabilność zarówno centrów Fe jak i samego szkieletu zeolitu.
Świeże katalizatory zeolitowe wykazały prawie całkowitą konwersję $N_2O$. Proces starzenia skutkował spadkiem konwersji $N_2O$ do ok. 30 % na zeolitach Fe-MFI i Fe-*BEA. Natomiast, starzony katalizator Fe-FER12d nadal wykazywał wysoką aktywność katalityczną porównywalną z niestarzonym Fe-FER.

Analiza wyników badań strukturalnych oraz danych katalitycznych (spektroskopii FTIR i Mössbauera) umożliwiła stwierdzenie, że kluczową rolę w procesie wysokotemperaturowego rozkładu HT-$N_2O$ odgrywają kationy Fe(II), które sa efektywnie stabilizowane jedynie w zeolicie FER. Tej zdolności nie wykazuje struktura ani MFI ani *BEA. Należy wziąć pod uwagę, że parametry, które kontrolują stabilność centrów aktywnych są kombinacją cech strukturalnych zeolitu i składu chemicznego, w tym stężnia żelaza i liczby atomów Al. Przedstawione wyniki badań potwierdziły, że jedynie Fe(II) skoordynowany do 6-cioczłonowego pierścienia zeolitowego zawierającego dwa atomami Al (parę glinową), stanowi miejsce aktywne w rozkładzie HT-$N_2O$.

Konwersja metanu, głównego składnika gazu ziemnego, w kluczowe surowce chemiczne, jest dużym wyzwaniem dla katalizy. Z racji wysokiej energii wiązania C–H (423 kJ/mol) transformacja metanu do metanolu lub innych związków organicznych zawierających tlen wymaga użycia wysoko reaktywnej formy tlenu ($\alpha$-tlen lub $\alpha$-O), który może powstawać przez rozkład $N_2O$ jonach metali przejściowych stabilizowanych w strukturze zeolitu. Przy wykorzystaniu spektroskopi FTIR i Mössbauera potwierdzono, że M-FER (M= Ni, Co, i Fe) z M/Al < 0.3 zawiera głównie dwuwartościowe kationy zlokalizowane w kationowych pozycjach β, które tworzą binuklearne struktury. Interakcja M-FER z $N_2O$, nawet już przy pokojowej temperaturze, monitorowanaj przez FTIR i spektroskopię Mössbauera potwierdziła powstanie nowego maksimum w widmie FTIR przy 880 $cm^{-1}$ i nowej składowej w widmie Mössbauera chrakteryzującej sie parametrami: IS = 0,31 i QS 0,88 cm-1. Nowo powstale komponenty zostały ustanowione jako spektroskopowa charakterystyka α- O. Interakcja uprzednio utlenionego M-FER z metanem doprowadziła do redukcji M (III)-$O^-$ do M(II) i tworzenia metanolu.

Po raz pierwszy potwierdzono, że aktywne formy tlenu α-O można wygenerować już w RT na drodze rozszczepienia wiązania w cząsteczce $N_2O$ na binuklearnych centrach M w FER (M=Co, Ni i Fe). Stabilizowany na kationach α-O powstaje przez oderwanie atomu O z $N_2O$ dzięki kooperacji kationowego centrum bimetalicznego. Powstały α-O selektywnie utleniania metanu do metanolu. Protonowanie grup metoksylowych w celu uzyskania metanolu i innych produktów utleniania, w przeciwieństwie do wszystkich wcześniej opisanych układów opartych na zeolitach, zachodzi spontanicznie bez konieczności użycia pary wodnej. Ta różnica sprawia, że ekstrakcja produktów utleniania jest znacznie łatwiejsza, ponieważ produkty utleniania łatwo desorbują z M-FER do fazy gazowej.

Spektroskopię FTIR i Mössbauera wykorzystano do określenia zdolności binuklearnych struktur Fe w FER do dysocjacji $O_2$ już w temperaturze pokojowej. Walidację właściwości utleniających tych układów przeprowadzono podczas bezpośredniego utleniania metanu do metanolu.

Oddziaływanie Fe-FER z $O_2$ w temperaturze pokojowej prowadzi do utlenianie Fe(II) i utworzenie nowego pasma przy 880 $cm^{-1}$ w widmie FTIR i nowej kompenety w widmie Mössbauera (IS = 0.38 i QS = 0.78 mm/s ), które chrakteryzuje α-O Fe (III) -$O^-$. Parametry Mössbauera jak i obenośc pasma w widmie FTIR przy 880 $cm^{-1}$ wykazują zbliżone wartości do tych uzyskanych dla Fe-FER po interakcji z $N_2O$. Tym samym potwierdzono utlenianie Fe(II) przez $O_2$ i powstanie dwóch centrów α-O stabilizowanch na binuklearnych centrach kationowych Fe(II) w FER. Interakcja z metanem uprzednio utlenionego $O_2$ Fe-FER skutkowała obecnością wyłącznie Fe(II) stabilizowanego w pozycjach kationowych w FER. Redukcja metanem aktywnych form tlenu, powstałych przez dysocjację $O_2$ na Fe-FER, była wyraźnym dowodem na tworzenie się α-O. Miareczkowanie cząsteczek α-O metanem monitorowane metodą spektrometrii mas potwierdziło selektywne utlenianie metanu na Fe-FER już w temperaturze pokojowej oraz tworzenie metanolu.

Udowodniono, że binuklearne struktury Fe w FER rozszczepiają $O_2$ już w temperaturze pokojowej i tworzą parę α-O. Atomy α-O selektywnie utleniają metan do metanolu w temperaturze pokojowej. Powstawanie metanolu powoduje rekonstrukcję binuklearnych struktur Fe (II) we FER, co pozwala na rozpoczęcie kolejnego cyklu z aktywnacją $O_2$.

Wyniki tych bada otwierają możliwość opracowania aktywnego i stabilnego systemu do selektywnego utleniania wysoce stabilnych cząsteczek metanu do metanolu w pożądanych warunkach temperatury/ciśnienia.

### 6.6.1. Najważniejsze osiągnięcia naukowe

**A. wykazanie, że pary glinowe w strukturze MFI stanowią nowy parametr determinujący przebieg reakcji w katalizie kwasowej.**

- MFI z większym udziałem atomów Al w postaci par glinowych, wykazywał kilkukrotnie wyższą (5-8 razy) szybkość oligomeryzacji propenu w porównaniu z MFI z przewagą izolowanych atomów Al.

- Adsorpcja propenu i tworzenie produktów oligomeryzacji przebiega szybciej na próbkach MFI z przewagą pojedynczych atomów Al (izolowane protony). Niemniej uwalnianie produktów oligomeryzacji w większym stopniu ma miejsce w przypadku zeolitu MFI z przewagą parowych Al atomów.
- Proces odwodornienia etanolu oraz formowania wyższych węglowodorów w obecności struktury MFI jest kontrolowany przez dystrybucję atomów glinu w strukturze MFI.
- W obecności zeolitu zawierającego izolowane atomy Al etanol jest przekształcany wg mechanizmu asocjacyjnym. Z kolei w obecności zeolitu MFI zawierającego większą frakcję par glinowych w jednym pierścieniu transformacja etanolu odbywa się wg mechanizmu dysocjacyjnego.

**B. wykazanie możliwości stworzenia aktywnej katalitycznie formy żelaza(II) w zeolitach oraz opracowanie metodologii weryfikacji ich obecności w zeolitach z zastosowaniem spektroskopii IR oraz Mössbauera**

- Wyznaczenie parametrów Mössbauera dla form żelaza obecnych w Fe-FER
- Wykazanie, że jony Fe(II) w zeolitach reprezentują miejsce aktywne w rozkładzie $N_2O$ pracując w odwracalnym cyklu redoks $Fe(III)O^-/Fe(II)$, natomiast wszystkie formy Fe(III) (Fe (III), Fe (III)-okso, Fe(III)-oksooligomery stanowią w tym procesie frakcję nieaktywną.
- stabilizacja kationów Fe(II) w sieci zeolitu odgrywa dominującą rolę w ich procesie formowania jak i odporności na utlenienie (badane w procesie starzenia w warunkach zbliżonych to tych obserwowanych przy utlenianiu $NH_3$ przy produkcji $HNO_3$). Struktura FER zapewnia lepszą stabilizację kationów Fe(II) w porównaniu do *BEA i MFI. Nawet po 12-dniowym procesie starzenia Fe-FER wykazuje kowersję $N_2O$ powyżej 90 %.

**C. zaproponowanie nowej ścieżki utleniania metanu do metanolu**

- wykazanie możliwości otrzymania reaktywnej formy α-O na drodze rozszczepienia cząsteczki $N_2O$ już w RT w obecności binuklearnych form kationowych (Co, Ni i Fe) stabilizowanych w zeolicie FER. Powstała w ten sposób forma α-O selektywnie utleniania metan do metanolu w RT.
- opracowanie pierwszego sztucznego systemu oparty na metalozeolitach, który umożliwia dysocjację $O_2$ w RT. Utworzone w ten sposób centara α-O selektywnie utleniają metan do metanolu w RT. Sprotonowanie grup metoksylowych do metanolu zachodzi spontanicznie, w przeciwieństwie do wszystkich wcześniej opisanych systemów opartych na zeolitach.

## 6.7. Plany badawcze na przyszłość

Moje plany naukowe na przyszłość obejmują dwa główne tematy badawcze: i) syntezę zeolitów i 3D materiałów węglowych aplikowanych w katalizie i sorpcji oraz ii) kataliza na zeolitach (przemiana węglowodorów np. MTO) i metalozeolitach (reakcja utleniania, utleniające odwodornienie).

Moje wcześniejsze prace badawcze wykazały, że poza topologią, kluczowym parametrem kontrolującym właściwości katalityczne zeolitów stanowi organizacja atomów Al w szkielecie zeolitowym, dlatego zamierzam kontynuować badania w zakresie syntezy zeolitów o kontrolowanym rozkładzie Al dostosowanym do wymagań reakcji katalitycznych takich jak oligomeryzacja lub MTO olefin. Ponadto obecnie zajmuję się syntezą zaawansowanych materiałów zeolitowych z projektowaniem centrów katalitycznych na poziomie atomowym w zeolitach, które będą aktywne w kluczowych obszarach zrównoważonej produkcji chemicznej, takich jak wykorzystanie $CO_2$, metanu i biomasy, czy selektywnym utlenianiu węglowodorów i aktywacji $CO_2$.

Ponadto moje badania są skoncetrowane na opracowaniu systemu katalitycznego opartego na zeolicie do utleniania metanu i innych węglowodorów przy użyciu $O_2$. w reżimie katalitycznym. Pracuję także nad opracowaniem protokołu syntezy matrycy zeolitowej (zeolitu bogatego w Al * BEA) obejmującego dużą ilość miejsc do stabilizowania binuklearnych centrów metali przejsciowych.

Kolejny projekt dotyczy trójwymiarowych replik węglowych zeolitów mających zastosowanie w reakcjach uwodornienia przebiegających na metalach osadzonych na tym wyjątkowym nośniku (repliki węglowe zeolitu 3D) oraz magazynowaniem $CO_2$.

## 7. Inne osiągnięcia naukowe

### 7.1. Analiza organizacji atomów Al w zeolitach

Opisane powyżej osiągnięcia nie byłyby możliwe bez moich wcześniejszych badań prowadzonychw Zespole Syntezy i Drnamiki w Katalize, Intytutu J. Heyrovského w Pradze. Były one związane z analizą dystrybucji glinu w matrycy *BEA tak wysokokrzemowych (Si/Al > 12), jak i wysokoglinowych (Si/Al = 5) , TNU-9 i SSZ-13. Do rozwiązania tego zagadnienia stosowałam spektroskopię FTIR i UV-Vis jako jako główne metody charakterystyki badanych zeolitów.[37, 41, 43, 97, 121] W przypadku zeolitów TNU-9 i SSZ-13 wymagane było znaczne rozszerzenie metodologii określenia dystrybucji glinu przy pomocy UV-Vis spektroskopii (szczegóły zostały opisane w sekcji 6.1).

Wyniki badań pokazały, że przeciwieństwie do wysokokrzemowego zeolitu *BEA, atomy Al w wysokoglinowym zeolicie *BEA (Si/Al = 5) są ułożone w sekwencji AlSiAl. Atomy Al umiejscowione ją jednak w dwóch różnych kanałach, dlatego też nie mogą stabilizować dwuwartościowych kationów metali przejściowych. I odwrotnie, dwa atomy Al z dwóch różnych sekwencji AlSiAl mogą być ulokowane w tym samym kanale, tworząc bliskie ugrupowania atomów glinu umiejscowionych w dwóch różnych pierścieniach (stąd nie są to pary glinowe). Pokazaliśmy, że dwa bliskie niesparowane atomy gliny mogą stabilizować jony kobaltu jako kompleks: $[Co(II)(H_2O)_6]^{2+}$, a po dehydratacji tworzyć kompleks $[Co(III)O]^{+}$.[46] Nasze badania potwierdziły, że jedynie atomy Al w sekwencjach AlSiSiAl znajdujących się w jednym pierścieniu zeolitowym i niewielka część sekwencji AlSiAl znajdujących się w tym samym kanale, mogą być

równoważone przez dwuwartościowe kationy. W związku z tym zeolit *BEA o wysokiej zawartości glinu i konwencjonalnie wysokokrzemowe *BEA różnią się zasadniczo w populacji sekwencji AlSiAl, która jest istotna dla równoważenia ujemnego ładunku sieci zeolitowej przez kationy. Nasze badania potwierdziły, że w wysokoglinowych strukturach *BEA liczba miejsc kwasowych i redoksowych, stanowiących potencjalne centra aktywne w procesach katalitycznych, jest proporcjonalna do stężenia atomów Al w strukturze. [40, 43, 59, 121]

W przypadku zeolitu TNU-9 o Si/Al 14 powierdziliśmy, że 40% atomów Al występuje jako pojedyncze atomów, podczas gdy 60% atomów Al stanowią pary glinowe. Pary glinowe są obecne w dwóch typach pierścieni sześcioczłonowych, tworząc odpowiednio pozycje kationowe α i β (odpowiednio 15 i 85% parowych Al). Nasze badania potwierdziły, że pozycja α w TNU-9 znajduje się na ścianie prostego kanału TNU-9. Natomiast β o planarnej koordynacji znajduje się na przecięciu kanałów TNU-9.[18, 41]

Zeolit SSZ-13 o Si/Al 12 zawierał 54% wszystkich atomów Al w zeolicie jako bliskie atomy Al w sekwencjach Al–O–$(Si–O)_3$–Al w dwóch 6-cio członowych pierścieniach, z jednym atomem Al umieszczonym w 4-członowym pierścieniu łączącym dwie jednostki 6-członowe. Jednak nie są to jednak pary glinowe. Spośród wszystkich atomów Al, odpowiednio 35% i 11% stanowiły pojedyncze atomy Al i pary glinowe. Te ostatnie odpowiadają sekwencjom Al–O–$(Si–O)_{2,3}$–Al zlokalizowanym w jednym pierścieniu, zapewniając zobojętnienie dwuwartościowych kationów. Atomy Al w sekwencjach Al–O–$(Si–O)_2$–Al, gdzie każdy Al umieszczony w jednym sześcioczłonowym pierścieniu, stanowią 7% wszystkich atomów Al. [18, 37]

## 7.2. Utlenianie węglowodorów i hydroizomeryzacja n-heksanu na katalizatorach zeolitowych

Byłam także zaangażowana w badania aktywności różnych form Cu i Fe stabilizowanych w wysokoglinowym zeolicie *BEA jako miejsc aktywnych w procesie całkowitego utlenienia metanu, toluenu i etanolu przy użyciu tlenu molekularnego.[121, 122] Jako miejsca aktywne zaproponowaliśmy mostkowe atomy tlenu w dwuatomowych klastrach miedziowych i żelazowych. Zastosowaliśmy technikę spektroskopii Mössbauera w warunkach *in-situ* do określenia struktury centrów żelazowych obecnych w *BEA, jak i wpływu ich właściwości redoksowych na proces utleniania metanu. Nasze badania potwierdziły, ze właściwości redoks i sama aktywność centrów żelazowych z zeolicie Fe- *BEA zależą od ich struktury i koordynacji. Wykazaliśmy, że za utlenianie metanu w niskich temperaturach odpowiadały aktywne atomy O znajdujące sie w Fe dimerach/oligomerach, tworzące różne struktury μ-okso, bis (μ-okso) i (μ-perokso). Wyniki naszych badań potwierdziły, ze Fe i Cu kompleksy występujące w wysokoglinowym zeolicie *BEA, skutecznie katalizują utlenianie metanu, toluenu i etanolu. Utlenianie w nadmiarze $O_2$ przebiegało w pełni selektywnie do $CO_2$.[121, 122]

Badaliśmy strukturę, dostępność i właściwości katalityczne miejsc kwasowych w mikromezoporowatych zeolitach na bazie mordenitu (MOR) w hydroizomeryzacji n-heksanu. Do otrzymywania mordenitów mikromezoporowatych zastosowaliśmy posyntezowe metody desilikacji zeolitu.[122] Traktowanie zasadową skutkowało utworzeniem wtórnej struktury mezoporowatej, charakteryzującej się wnękami o długości 5–20 nm oraz utworzeniem form pozaszkieletowego glinu (AlEx) a także wzrostem ilości terminalnych grup Si-OH. Nasze badania potwierdziły, że powstały pozaszkieletowy skutecznie blokuje kanały mordenitu. Usuwanie AlEx skutkowało otrzymaniem MOR z mikromezoporowatą strukturą i dużą liczbą otwartych kanałów, a to co skutkowało wzrostem dostępności grup Si(OH)Al dla cząsteczek n-heksanu. Zatem sekwencyjna demetalacja zeolitu MOR wpłynęła pozytywnie na zwiększenie liczby miejsc aktywnych odpowiedzialnych za aktywność w katalizie kwasowej, przy jednoczesnym zwiększeniu dostępności do miejsc aktywnych i transportu reagentów. Wykazano, że struktura mikromezoporowata MOR z wysokim stężeniem miejsc Brønsteda uprzywilejowywała reakcję hydroizomeryzacji w kierunku tworzenia rozgałęzionych izomerów, natomiast skrócenie i otwarcie kanałów MOR wpływało na wzrost selektywności i ograniczyło nieporządną reakcję krakingu cząsteczek substratu.[122]

### 7.3. Stabilność strukturalna katalizatorów żelazowych na bazie tlenku glinu w wysokotemperaturowym rozkładzie $N_2O$

Kolejnym tematem, którymi się zajmowałam było badanie stabilności strukturalnej $FeOx/Al_2O_3$ jako jednego z potencjalnych katalizatorów w wysokotemperaturowym rozkładzie $N_2O$ (HT-de$N_2O$). [123] Badałam aktywność katalityczną serii $FeOx/Al_2O_3$ otrzymanych przy użyciu różnych metod syntezy. Warunki reakcji katalitycznego rozkładu HT-$N_2O$ były podobne do tych powstających przy utlenianiu amoniaku, stanowiącego pierwszy etap w przemysłowej produkcji kwasu azotowego. Stabilność katalizatorów określiłam po 12-dniowym procesie starzenia w warunkach odpowiadających HT-de$N_2O$. Zarówno świeże, jak i poddane procesowi starzenia katalizatory $FeO_x/Al_2O_3$ wykazywały ponad 90% konwersję $N_2O$ w zakresie temperatur 750–900 °C. Analiza strukturalna, oparta głównie na widmach Mössbauera i wynikach XRD, wykazała, że katalizatory $FeO_x/Al_2O_3$ zawierały różne proporcje nastepującyh faz tlenku glinu δ, θ i α oraz cztery różne formy Fe(III). Nasze badania potwierdziły, że Fe(III) w koordynacji Td lub Oh w były stabilizowane w δ- i θ-$Al_2O_3$ . Ta forma Fe została zidentyfikowane jako centrum aktywne w HT-de$N_2O$ na katalizatorach $FeO_x/Al_2O_3$. Ponadto pokazaliśmy, że obecność jonów Fe wpływa na przemianę faz tlenku glinu, a rola modyfikacji tlenku glinu była kluczowa w stabilizacji form Fe aktywnych w HT-de$N_2O$.[123] Szybkość reakcji HT-de$N_2O$ wzrastała wraz ze wzrostem całkowitej zawartości Fe w katalizatorach a stabilność katalityczna była związana z obecnością fazy θ(δ)-$Al_2O_3$. Nasze badania pokazały, że impregnacja wstępnie kalcynowanego bomitu w 1100 °C tworzy nośnik, w którym tlenek glinu występuje w fazie δ/θ, które umożliwiają tworzenie form żelaza aktywnych w HT-de$N_2O$, nawet podczas długotrwałej ekspozycji do warunków reakcji.

### 7.4. Struktura form Fe w MFI i ich aktywność w utleniającym odwodornieniu propanu i w rozkładzie $N_2O$.

Głównym celem tego zakresu moich badań [90] było określenie struktury form żelaza w wyjściowym Fe-MFI i jego analogu otrzymanemu przez wysokotempreraturową obróbkę w obecności pary wodnej (*steaming*). Kolejnym etapem badań było odniesienie właściwości powstałych w czasie steaming form specjacyjnych do ich aktywności w procesach katalitycznego rozkładu $N_2O$ i utleniającego odwodornienia propanu przy użyciu $N_2O$. *Steaming* zeolitów jest procesem, który prowadzi do znacznej utraty mostkowych grup hydroksylowych, częściowej utraty terminalnych grup SiOH, a także do usuwania atomów Al z sieci zeolitowej i tworzenia pozaszkieletowego glinu. Stąd *steaming* zeolitów znacząco wpływa na nature i właściwości centrów glinowych i tym samym specjację centrów tak kwasowych jak i typu redoks. Na podstawie analizy wyników katalitycznego rozkładu $N_2O$ i utleniającego odwodornienia propanu na zeolitach Fe-MFI oraz wyników otrzymanych z pomiarów metodą spektroskopii Mössbauera w warunkach in-situ, stwierdziąłm, że Fe(II) obecne w Fe-MFI ulegając odwracalnemu procesowi redoks Fe(II)/Fe(III)$O^-$ i stanowią aktywne centrum w rozkładzie $N_2O$ na $N_2$ i $O_2$. Z kolei mono- i dwunuklearne centra Fe(III)-okso w w warunkach reakcji $C_3H_8/N_2O$ ulegały redukcji do Fe(II) w obecności propanu jako reduktora. Następnie formy Fe(II) utlenione przez $N_2O$ utworzyły Fe(III)-O- i ułatwiły przeniesienie atomowego tlenu do propanu tworząc cząsteczkę propanolu. Ten z kolei, wyniku odwodnienia transformował sie do propenu. Zatem w reakcji utleniającego odwodornienia propanu do propenu za pomocą $N_2O$ wszystkie zdyspergowane formy Fe stanowiły centra wysoce aktywne katalitycznie. Moje wyniki potwierdziły, że *steaming* znacznie zeolitów znacznie zwiększa rozproszenie form Fe w MFI.

### 7.5. Rozkład $N_2O$ i selektywna katalityczna redukcja $NO_x$ przy użyciu amoniaku. Rola dystrybucji atomów glinu w stabilizacji centrów żelazowych w zeolicie MFI.

Tematyka moich studiów wpisuje się także w nurt badań znaczeniu środowiskowym[60]. Badałam wpływ dystrybucji atomów Al w matrycy MFI na strukturę i właściowści redoksowe form żelaza stabilizowanych w MFI (używając spektroskopii Mössbauera) w reakcjach znaczących dla ochrony środowiska takich jak rozkład $N_2O$ i selektywna katalityczna redukcja $NO_x$ przy użyciu amoniaku jak reduktora ($NH_3$-SCR-$NO_x$). Wykazałam, że obecność par glinowych w strukturze zeolitu silnie stabilizuje Fe(II) oraz kompleksy $[Fe(II)–O–Fe(II)]^{2+}$, które ulegają utlenieniu jedynie w obecnosci $N_2O$, kontrolując tym samym szybkość jego rozkładu. Z kolei, reakcji $NH_3$-SCR-NOx jest kntrolowana przez populację form Fe(III)-oxo, które są stabilizowane w pierścieniach zeolitowych zawierających jeden atom glinu. Częściowa kompensacja dodatniego ładunku Fe(III)-oxo przez ujemny ładunek sieci zeolitowej prawdopodobnie ułatwiał cykl redoks Fe(III)/Fe(II) i wysoką aktywność katalityczną w $NH_3$-SCR-$NO_x$.

Otrzymane dane pokazują, że kontrolując dystrybucję atomów glinu w strukturze zeolitów (pojedyncze/izolowane atomy Al lub dwa atomy Al w pierścieniu zeolitowym – para glinowa)

możemy osiągnąć stabilizację różnych form żelazowych centrów kationowych w zeolicie MFI. Obserwacja ta umożliwia dostosowanie właściwości katalitycznych Fe-zeolitów do wymagań danej reakcji katalitycznej - w tym przypadku do zmniejszenia emisji tlenków azotu.

### 7.6. Kataliza homogeniczna

W swoich badaniach, oprócz zagadnień dotyczących katalizy heterogenicznej, swoja aktywność kierowałam także na obszar katalizy homogenicznej. Badałam właściwości katalityczne metaloporfiryn (Mn, Co, Fe), ich μ-okso analogów (Mn, Fe) i metalosalenów umiejscowionych w zeolicie X w utlenianiu cykloalkanu przez $O_2$.[124-128] Badania właściwości katalitycznych metaloporfiryn stanowiły także temat mojego doktoratu.
Katalityczne właściwości metaloprofiryn (Mn, Co, Fe) i μ-oxo metaloporfiryn (Fe, Mn) modyfikowałam poprzez wprowadzenie dwóch typów podstawników — elektronodonorowych ($-CH_3$ lub $-OCH_3$) lub elektronoaceptorowych (-F, -Cl lub $-CF_3$). Zarówno metaloporfiryny, jak i ich μ-okso analogi były aktywne w utlenianiu cyklooktanu przez $O_2$, ale aktywność katalityczna μ-okso metaloporfiryn była niższa niż ich monomerycznych analogów. Głównymi produktami utleniania cyklooktanu przez $O_2$ były cyklooktanon i cyklooktanol.[124, 126, 127] Moje badania potwierdziły, że podstawniki elektonoakceptorowe wprowadzone do makrocyklicznego liganda porfiryny poprawiają wydajność do produktów utleniania $C_8H_{16}$. Ponadto, po raz pierwszy pokazałam, że podstawniki elektronodonorowe obecne w pierścieniu porfirynowym zwiększają aktywność katalityczną metaloporfiryn w procesie utleniania przez $O_2$. Ponadto, łącząc wyniki otrzymane z pomiarów z użyciem spektroskopii UV-Vis i testów katalitycznych, potwierdziliśmy, że powstawanie kompleksów μ-okso podczas procesu utleniania może być przyczyną częściowej dezaktywacji metaloporfirn.[124, 126, 127, 128] Wykazaliśmy także, iż najbardziej aktywnymi katalizatorami w utlenianiu $C_8H_{16}$ przy użyciu $O_2$ są wolne metalosaleny. Aktywność tych kompleksów zależała od rodzaju kationu. Po naniesieniu metalosalenów na zeolit X ich aktywność spadła około dwukrotnie. Jedynie Ni(salen) naniesiony na zeolit X nie zmienił swojej aktywności katalitycznej. Zmniejszenie aktywności katalitycznej metalosalenów naniesionych na zeolit było prawdopodobnie spowodowane ograniczeniami sterycznymi w tworzeniu stanu przejściowego i zmianami potencjału redoks metalu w kompleksie salenowym.[125, 126, 128]

## 8. Bibliografia


1. K. Q. Sun, H. Xia, E. Hensen, R. van Santen and C. Li, *J. Catal.*, 2006, **238**, 186-195.
2. B. Xu, C. Sievers, S. B. Hong, R. Prins and J. A. van Bokhoven, *J. Catal.*, 2006, **244**, 163-168.
3. P. Borges, R. R. Pinto, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, J. C. Vedrine, E. G. Derouane and F. R. Ribeiro, *Appl. Catal., A*, 2007, **324**, 20-29.
4. D. A. Bulushev, P. M. Prechtl, A. Renken and L. Kiwi-Minsker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 4178-4185.
5. I. Melian-Cabrera, C. Mentruit, J. A. Z. Pieterse, R. W. van den Brink, G. Mul, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, *Catal. Commun*, 2005, **6**, 301-305.
6. V. Nieminen, M. Sierka, D. Y. Murzin and J. Sauer, *J. Catal.*, 2005, **231**, 393-404.

7. S. Svelle, P. O. Rønning, U. Olsbye and S. Kolboe, *J. Catal.*, 2005, **234**, 385-400.
8. P. Sazama, J. Dědeček, V. Gábová, B. Wichterlová, G. Spoto and S. Bordiga, *J. Catal.*, 2008, **254**, 180-189.
9. J. Dedecek, S. Sklenak, C. B. Li, F. Gao, J. Brus, Q. J. Zhu and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 14454-14466.
10. K. Jisa, J. Novakova, M. Schwarze, A. Vondrova, S. Sklenak and Z. Sobalik, *J. Catal.*, 2009, **262**, 27-34.
11. S. Kumar, S. Rayalu, N. Russo, G. S. Kanade, H. Kusaba, Y. Teraoka and N. Labhsetwar, *Catal. Lett.*, 2009, **132**, 248-252.
12. N. Labhsetwar, M. Dhakad, R. Biniwale, T. Mitsuhashi, H. Haneda, P. S. S. Reddy, S. Bakardjieva, J. Subrt, S. Kumar, V. Kumar, P. Saiprasad and S. Rayalu, *Catal. Today*, 2009, **141**, 205-210.
13. R. Gounder and E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 808-811.
14. Y. Román-Leshkov, M. Moliner and M. E. Davis, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 1096-1102.
15. Z. Sobalik, J. Novakova, J. Dedecek, N. K. Sathu, E. Tabor, P. Sazama, P. Stastny and B. Wichterlova, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **146**, 172-183.
16. E. Tabor, K. Zaveta, N. K. Sathu, A. Vondrova, P. Sazama and Z. Sobalik, *Catal. Today*, 2011, **175**, 238-244.
17. A. Janda and A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 19193-19207.
18. J. Dedecek, E. Tabor and S. Sklenak, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 556-576.
19. K. Mlekodaj, J. Dedecek, V. Pashkova, E. Tabor, P. Klein, M. Urbanova, R. Karcz, P. Sazama, S. R. Whittleton, H. M. Thomas, A. V. Fishchuk and S. Sklenak, *J. Phys. Chem. C*, 2018.
20. M. L. Bols, S. D. Hallaert, B. E. R. Snyder, J. Devos, D. Plessers, H. M. Rhoda, M. Dusselier, R. A. Schoonheydt, K. Pierloot, E. I. Solomon and B. F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 12021-12032.
21. M. Boronat, C. Martinez-Sanchez, D. Law and A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16316-16323.
22. M. Boronat, P. M. Viruela and A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3300-3309.
23. B. E. R. Snyder, M. L. Bols, H. M. Rhoda, P. Vanelderen, L. H. Bottger, A. Braun, J. J. Yan, R. G. Hadt, J. T. Babicz, M. Y. Hu, J. Y. Zhao, E. E. Alp, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels and E. I. Solomon, *PNAS*, 2018, **115**, 12124-12129.
24. B. E. R. Snyder, M. L. Bols, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels and E. I. Solomon, *Catal Rev Sci Eng*, 2018, **118**, 2718-2768.
25. B. E. R. Snyder, P. Vanelderen, M. L. Bols, S. D. Hallaert, L. H. Bottger, L. Ungur, K. Pierloot, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels and E. I. Solomon, *Nature*, 2016, **536**, 317-+.
26. J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt and E. I. Solomon, *PNAS*, 2009, **106**, 18908-18913.
27. J. D. Albarracin-Caballero, I. Khurana, J. R. Di Iorio, A. J. Shih, J. E. Schmidt, M. Dusselier, M. E. Davis, A. Yezerets, J. T. Miller, F. H. Ribeiro and R. Gounder, *React. Chem. Eng.*, 2017, **2**, 168-179.
28. R. Gounder and E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1958-1971.
29. R. Gounder and E. Iglesia, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 229-238.
30. R. Gounder and E. Iglesia, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 3491-3509.

31. B. C. Knott, C. T. Nimlos, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos, S. Kim and R. Gounder, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 770-784.
32. E. Tabor, K. Mlekodaj, G. Sadovska, M. Bernauer, P. Klein, P. Sazama, J. Dedecek and Z. Sobalik, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, **281**, 15-22.
33. E. Tabor, G. Sadovska, M. Bernauer, P. Sazama, J. Novakova, V. Fila, T. Kmjec, J. Kohout, K. Zaveta and Z. Sobalik, *Appl. Catal., B*, 2019, **240**, 358-366.
34. J. R. Di Iorio and R. Gounder, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 2236-2247.
35. J. R. Di Iorio, C. T. Nimlos and R. Gounder, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 6663-6674.
36. J. W. Harris, W. C. Liao, J. R. Di Iorio, A. M. Henry, T. C. Ong, A. Comas-Vives, C. Coperet and R. Gounder, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 8824-8837.
37. K. Mlekodaj, J. Dedecek, V. Pashkova, E. Tabor, P. Klein, M. Urbanova, R. Karcz, P. Sazama, S. R. Whittleton, H. M. Thomas, A. V. Fishchuk and S. Sklenak, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 7968-7987.
38. J. Brus, L. Kobera, W. Schoefberger, M. Urbanova, P. Klein, P. Sazama, E. Tabor, S. Sklenak, A. V. Fishchuk and J. Dedecek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 541-545.
39. J. Dedecek, V. Balgova, V. Pashkova, P. Klein and B. Wichterlova, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 3231-3239.
40. J. Dedecek, Z. Sobalik and B. Wichterlova, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2012, **54**, 135-223.
41. R. Karcz, J. Dedecek, B. Supronowicz, H. M. Thomas, P. Klein, E. Tabor, P. Sazama, V. Pashkova and S. Sklenak, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 8857-8870.
42. C. G. Li, A. Vidal-Moya, P. J. Miguel, J. Dedecek, M. Boronat and A. Corma, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 7688-7697.
43. P. Sazama, E. Tabor, P. Klein, B. Wichterlova, S. Sklenak, L. Mokrzycki, V. Pashkkova, M. Ogura and J. Dedecek, *J. Catal.*, 2016, **333**, 102-114.
44. M. Bernauer, E. Tabor, V. Pashkova, D. Kaucky, Z. Sobalik, B. Wichterlova and J. Dedecek, *J. Catal.*, 2016, **344**, 157-172.
45. K. Golabek, E. Tabor, V. Pashkova, J. Dedecek, K. Tarach and K. Gora-Marek, *Commun. Chem.*, 2020, **3**.
46. E. Tabor, M. Bernauer, B. Wichterlova and J. Dedecek, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 4262-4275.
47. C. Song, Y. Chu, M. Wang, H. Shi, L. Zhao, X. Guo, W. Yang, J. Shen, N. Xue, L. Peng and W. Ding, *J. Catal.*, 2017, **349**, 163-174.
48. H. Förster, J. Seebode, P. Fejes and I. Kiricsi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 1987, **83**, 1109-1117.
49. H. Chiang and A. Bhan, *J. Catal.*, 2010, **271**, 251-261.
50. A. G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A. T. Aguayo and J. Bilbao, *Appl. Catal., B*, 2010, **97**, 299-306.
51. V. L. Sushkevich and J. A. van Bokhoven, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 382-390.
52. M. A. Newton, A. J. Knorpp, V. L. Sushkevich, D. Palagin and J. A. van Bokhoven, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 1449-1486.
53. D. Palagin, V. L. Sushkevich and J. A. van Bokhoven, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 10365-10374.
54. J. H. Lee, W. Bonte, S. Corthals, F. Krumeich, M. Ruitenbeek and J. A. van Bokhoven, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 5140-5145.
55. A. J. Knorpp, M. A. Newton, S. C. M. Mizuno, J. Zhu, H. Mebrate, A. B. Pinar and J. A. van Bokhoven, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 11794-11797.

56. M. Ravi, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 16464-16483.
57. V. L. Sushkevich, R. Verel and J. A. van Bokhoven, *Angew. Chem. Int. Ed.*
58. E. Tabor, J. Dedecek, K. Mlekodaj, Z. Sobalik, P. C. Andrikopoulos and S. Sklenak, *Sci. Adv.*, 2020, **6**.
59. P. Sazama, L. Mokrzycki, B. Wichterlova, A. Vondrova, R. Pilar, J. Dedecek, S. Sklenak and E. Tabor, *J. Catal.*, 2015, **332**, 201-211.
60. P. Sazama, B. Wichterlova, E. Tabor, P. Stastny, N. K. Sathu, Z. Sobalik, J. Dedecek, S. Sklenak, P. Klein and A. Vondrova, *J. Catal.*, 2014, **312**, 123-138.
61. J. Dedecek, L. Capek, P. Sazama, Z. Sobalik and B. Wichterlova, *Appl. Catal., A*, 2011, **391**, 244-253.
62. S. Sklenak, P. C. Andrikopoulos, B. Boekfa, B. Jansang, J. Novakova, L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, J. Dedecek and Z. Sobalik, *J. Catal.*, 2010, **272**, 262-274.
63. L. Capek, V. Kreibich, J. Dedecek, T. Grygar, B. Wichterlova, Z. Sobalik, J. A. Martens, R. Brosius and V. Tokarova, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **80**, 279-289.
64. L. Capek, J. Dedecek and B. Wichterlova, *J. Catal.*, 2004, **227**, 352-366.
65. F. Kapteijn, J. RodriguezMirasol and J. A. Moulijn, *Appl. Catal., B*, 1996, **9**, 25-64.
66. G. Moretti, G. Fierro, G. Ferraris, G. B. Andreozzi and V. Naticchioni, *J. Catal.*, 2014, **318**, 1-13.
67. G. I. Panov, V. I. Sobolev and A. S. Kharitonov, *J. Mol. Catal.*, 1990, **61**, 85-97.
68. J. Pérez-Ramírez, *Appl. Catal., B*, 2007, **70**, 31-35.
69. M. Rutkowska, L. Chmielarz, M. Jablonska, C. J. Van Oers and P. Cool, *J. Porous Mater.*, 2014, **21**, 91-98.
70. G. Sadovska, M. Bernauer, B. Bernauer, E. Tabor, A. Vondrova and Z. Sobalik, *Catal. Commun*, 2018, **112**, 58-62.
71. G. Sadovska, E. Tabor, P. Sazama, M. Lhotka, M. Bernauer and Z. Sobalik, *Catal. Commun*, 2017, **89**, 133-137.
72. P. Sazama, N. K. Sathu, E. Tabor, B. Wichterlova, S. Sklenak and Z. Sobalik, *J. Catal.*, 2013, **299**, 188-203.
73. Z. Sobalik, P. Sazama, J. Dedecek and B. Wichterlova, *Appl. Catal., A*, 2014, **474**, 178-185.
74. E. Tabor, K. Jisa, J. Novakova, Z. Bastl, A. Vondrova, K. Zaveta and Z. Sobalik, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **165**, 40-47.
75. E. Tabor, G. Sádovská, M. Bernauer, P. Sazama, J. Nováková, V. Fíla, T. Kmječ, J. Kohout, K. Závěta and Z. Sobalík, *Appl. Catal., B*, 2019, **240**, 358-366.
76. G. Sádovská, M. Bernauer, B. Bernauer, E. Tabor, A. Vondrová and Z. Sobalík, *Catal. Commun*, 2018, **112**, 58-62.
77. E. Tabor, K. Jíša, J. Nováková, Z. Bastl, A. Vondrová, K. Závěta and Z. Sobalík, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **165**, 40-47.
78. Y. Yokomori and S. Idaka, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **28**, 405-413.
79. K. J. Chao, J. C. Lin, Y. Wang and G. H. Lee, *Zeolites*, 1986, **6**, 35-38.
80. J. Dedecek, L. Capek, D. Kaucky, Z. Sobalik and B. Wichterlova, *J. Catal.*, 2002, **211**, 198-207.
81. J. Dedecek, D. Kaucky and B. Wichterlova, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **35-6**, 483-494.

82. Z. Sobalik, J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlova, L. Drozdova and R. Prins, *J. Catal.*, 2000, **194**, 330-342.
83. G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina and E. Borello, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 1994, **90**, 2827-2835.
84. K. J. Laidler and M. C. King, *J. Phys. Chem*., 1983, **87**, 2657-2664.
85. J. N. Kondo, H. Yamazaki, R. Osuga, T. Yokoi and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 2243-2246.
86. C. Pazé, S. Bordiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina and G. Bellussi, *The J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 4740-4751.
87. S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert and F. Thibault-Starzyk, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 7262-7341.
88. A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Spanò and F. Geobaldo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 1996, **92**, 4863-4875.
89. Z. Sobalik, E. Tabor, J. Novakova, N. K. Sathu and K. Zaveta, *J. Catal.*, 2012, **289**, 164-170.
90. P. Sazama, N. K. Sathu, E. Tabor, B. Wichterlová, Š. Sklenák and Z. Sobalík, *J. Catal.*, 2013, **299**, 188-203.
91. K. A. Dubkov, N. S. Ovanesyan, A. A. Shteinman, E. V. Starokon and G. I. Panov, *J. Catal.*, 2002, **207**, 341-352.
92. E. V. Starokon, M. V. Parfenov, L. V. Pirutko, S. I. Abornev and G. I. Panov, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2155-2161.
93. D. P. Ivanov, V. I. Sobolev and G. I. Panov, *Appl. Catal., A*, 2003, **241**, 113-121.
94. E. Tabor, K. Zaveta, N. K. Sathu, Z. Tvaruzkova and Z. Sobalik, *Catal. Today*, 2011, **169**, 16-23.
95. S. M. Maier, A. Jentys, M. Janousch, J. A. Van Bokhoven and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5846-5856.
96. L. Guczi and K. Lázár, *React. Kinet.Catal. L.*, 2009, **96**, 335-343.
97. P. Sazama, J. Moravkova, S. Sklenak, A. Vondrov, E. Tabor, G. Sadovska and R. Pilar, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 3984-4002.
98. E. J. M. Hensen, Q. Zhu, M. M. R. M. Hendrix, A. R. Overweg, P. J. Kooyman, M. V. Sychev and R. A. Van Santen, *J. Catal.*, 2004, **221**, 560-574.
99. J. B. Taboada, E. J. M. Hensen, I. W. C. E. Arends, G. Mul and A. R. Overweg, *Catal. Today*, 2005, **110**, 221-227.
100. P. Fejes, I. Kiricsi, K. Lázár, I. Marsi, A. Rockenbauer, L. Korecz, J. B. Nagy, R. Aiello and F. Testa, *Appl. Catal., A*, 2003, **242**, 247-266.
101. P. Fejes, J. B. Nagy, K. Lázár and J. Halász, *Appl. Catal., A*, 2000, **190**, 117-135.
102. K. Lázár, G. Lejeune, R. K. Ahedi, S. S. Shevade and A. N. Kotasthane, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4865-4870.
103. K. Lázár, O. Pozdnyakova, A. Wootsch and P. Fejes, *Hyperfine Interact.*, 2006, **167**, 779-784.
104. A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar and J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 2619-2626.
105. M. Ogura, K. Itabashi, J. Dedecek, T. Onkawa, Y. Shimada, K. Kawakami, K. Onodera, S. Nakamura and T. Okubo, *J. Catal.*, 2014, **315**, 1-5.
106. B. Wichterlova, J. Dedecek and Z. Sobalik, *Single metal ions in host zeolite matrices. Structure-activity-selectivity-relationships*, In: Centi G., Wichterlová B., Bell A.T. (eds)

Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices. NATO Science Series (Series II: Mathematics, Physics and Chemistry), vol 13. Springer, Dordrecht.
107. L. Benco, T. Bucko, R. Grybos, J. Hafner, Z. Sobalik, J. Dedecek and J. Hrusak, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 586-595.
108. E. Kuzmann, S. Nagy and A. Vértes, *Pure Appl. Chem*, 2003, **75**, 801.
109. V. Blasin-Aube, O. Marie, J. Saussey, A. Plesniar, M. Daturi, N. Nguyen, C. Hamon, M. Mihaylov, E. Ivanova and K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 8387-8393.
110. A. R. Overweg, M. W. J. Crajé, A. M. Van Der Kraan, I. W. C. E. Arends, A. Ribera and R. A. Sheldon, *J. Catal.*, 2004, **223**, 262-270.
111. E. Kuzmann, S. Nagy and A. Vértes, *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75**, 801-858.
112. N. S. Ovanesyan, K. A. Dubkov, A. A. Pyalling and A. A. Shteinman, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2000, **246**, 149-152.
113. L. V. Pirutko, V. S. Chernyavsky, E. V. Starokon, A. A. Ivanov, A. S. Kharitonov and G. I. Panov, *Appl. Catal., B*, 2009, **91**, 174-179.
114. B. R. Wood, J. A. Reimer, A. T. Bell, M. T. Janicke and K. C. Ott, *J. Catal.*, 2004, **225**, 300-306.
115. J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus and J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 317.
116. E. Tabor, M. Lemishka, Z. Sobalik, K. Mlekodaj, P. C. Andrikopoulos, J. Dedecek and S. Sklenak, *Commun. Chem.*, 2019, **2**.
117. M. Lemishka, J. Dedecek, K. Mlekodaj, Z. Sobalik, S. Sklenak and E. Tabor, *Pure Appl. Chem*, 2019, **91**, 1721-1732.
118. K. T. Dinh, M. M. Sullivan, P. Serna, R. J. Meyer, M. Dinca and Y. Roman-Leshkov, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 8306-8313.
119. K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh and Y. Román-Leshkov, *ACS Cent. Sci.*, 2016, **2**, 424-429.
120. K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh and Y. Roman-Leshkov, *ACS Cent. Sci.*, 2016, **2**, 424-429.
121. P. Sazama, D. Kaucky, J. Moravkova, R. Pilar, P. Klein, J. Pastvova, E. Tabor, S. Sklenak, I. Jakubec and L. Mokrzycki, *Appl. Catal., A*, 2017, **533**, 28-37.
122. J. Pastvova, D. Kaucky, J. Moravkova, J. Rathousky, S. Sklenak, M. Vorokhta, L. Brabec, R. Pilar, I. Jakubec, E. Tabor, P. Klein and P. Sazama, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 5781-5795.
123. G. Sadovska, E. Tabor, M. Bernauer, P. Sazama, V. Fila, T. Kmjec, J. Kohout, K. Zaveta, V. Tokarova and Z. Sobalik, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 2841-2852.
124. J. Poltowicz, E. Tabor, K. Pamin and J. Haber, *Inorg. Chem. Commun*, 2005, **8**, 1125-1127.
125. J. Poltowicz, K. Pamin, E. Tabor, J. Haber, A. Adamski and Z. Sojka, *Appl. Catal., A*, 2006, **299**, 235-242.
126. K. Pamin, G. Pozzi, E. Tabor, W. Bukowski and J. Poltowicz, *Catal. Commun*, 2013, **39**, 102-105.
127. E. Tabor, J. Poltowicz, K. Pamin, S. Basag and W. Kubiak, *Polyhedron*, 2016, **119**, 342-349.
128. K. Pamin, E. Tabor, S. Gorecka, W. W. Kubiak, D. Rutkowska-Zbik and J. Poltowicz, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 684-691.

Edyta Tabor