



Kraków, 2012-06-05.

UNIwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

30-060 KRAKÓW, ul. Ingardena 3

tel. (48-12) 633-63-77 fax (48-12) 634-05-15

Recenzja

pracy doktorskiej P. mgr Anny Wojtaszek

p.t. "Sita molekularne izomorficznie podstawione metalami grupy 5 – synteza, modyfikacja i własności powierzchniowe"

Praca doktorska P. mgr Anny Wojtaszek dotyczy syntezy, charakteryzacji, oraz badania własności katalitycznych zeolitów typu fojazytu zawierających w swej strukturze heteroatomy: wanad, niob i tantal. Tematyka ta jest kontynuacją prac prowadzonych od lat w zespole Prof. Marii Ziółek czyli syntezy i badań zeolitów i materiałów mezoporowatych zawierających niob i inne pierwiastki. Główną ideą pracy było opracowanie optymalnych warunków syntezy, jak i analiza różnic pomiędzy niobem i tantalem w zakresie efektywności wprowadzania heteroatomu, generowania centrów aktywnych oraz własności katalitycznych.

Autorka podjęła się bardzo trudnego i ambitnego zadania. Należy odnotować, że w literaturze bardzo mało jest prac dotyczących wprowadzania heteroatomów do zeolitów typu fojazytu (częściej stosowane do takich syntez są zeolity ZSM-5), a wprowadzenie niobu i tantalu przez Doktorantkę do zeolitu Y jest pierwszą pracą w zakresie lokowania pierwiastków grupy 5 w szkieletcie zeolitu typu fojazytu, nie metodą posyntezyową, ale w trakcie syntezy zeolitu. Należy tutaj nadmienić, że zeolity o strukturze fojazytu, czyli zeolity o bardzo dużych oknach, oraz o bardzo dobrej dostępności centrów aktywnych w komorach mogą być bardzo interesującymi potencjalnymi katalizatorami.

W trakcie wykonywania pracy Autorka realizowała następujące zadania:

1. Synteza zeolitów typu Y zawierających w swej strukturze wanad, niob i tantal, oraz dobór optymalnych warunków syntezy.

2. Charakteryzacja otrzymanych materiałów z wykorzystaniem licznych metod: XRD, spektrometria NMR, XRF, XPS, badania IR z zastosowaniem cząsteczek-sond (pirydyna i NO), spektrometria UV-VIS, mikroskopia elektronowa (SEM)
3. Zastosowanie reakcji testowej (cyklizacja i odwodnienie 2,5-heksonodiolu) do badań własności kwasowych i zasadowych.
4. Badanie własności katalitycznych otrzymanych materiałów: transestryfikacji triacetyloglicerolu metanolem w fazie ciekłej.
5. Przeprowadzenie obliczeń kwantowo-chemicznych stabilności metali grupy 5-tej w układach zeolitycznych, oraz własności kwasowo-zasadowych zeolitów zawierających wanad, niob i tantal.
6. Wstępne badania zeolitów zawierających cząstki złota.

Większość prac przedstawionych w recenzowanej pracy doktorskiej została wykonana w Zespole Prof. M. Ziółek w Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, część pracy zrealizowano w Uniwersytecie Piotra i Marii Curie w Paryżu.

Pierwszym etapem pracy była synteza czysto glinokrzemianowej formy zeolitu, oraz form zawierających wanad, niob oraz tantal. Zastosowano tutaj dwie procedury syntezy: jedną – proponowaną przez Gintera, oraz drugą opisaną przez Katsuki. W sumie, Autorka otrzymała 31 preparatów, z których 21 preparatów było materiałami krystalicznymi o strukturze fojazytu, zaś 10 syntez było nieudanych i nie doprowadziło do pożądanych preparatów. Godnym podkreślenia jest to, że Autorka podjęła próbę oceny jaka była przyczyna niepowodzenia syntez. Należy odnotować, że rzadko kiedy zdarza się, że autorzy prac pisali o nieudanych syntezach, oraz próbowali określić przyczyny niepowodzenia.

Bardzo ważną częścią pracy była charakteryzacja otrzymanych próbek. Recenzent bardzo wysoko ocenia trafny dobór komplementarnych metod badawczych. Niektóre z tych metod dostarczały informacji o strukturze otrzymanych materiałów, inne – o statusie pierwiastków tworzących sieć (tak glinu, jak i heteroatomów), zaś jeszcze inne o własnościach centrów aktywnych: centrów kwasowych, centrów zasadowych, i centrów będących heteroatomami.

Dzięki analizie chemicznej możliwym było określenie zawartości heteroatomu, czyli efektywności jego wbudowania się do sieci. Bardzo dobrym pomysłem było porównanie wyników analiz XRF oraz XPS, dzięki czemu było możliwe stwierdzenie wzbogacenia warstwy przypowierzchniowej zeolitu w tantal, oraz brak takiego wzbogacenia w przypadku niobu.

Badania dyfrakcyjne (XRD) dostarczyły informacji o krystaliczności otrzymanych preparatów, oraz (co jest bardzo ważne) o nieobecności fazy tlenkowej wanadu, niobu i tantalu. Ta ostatnia informacja wskazuje, że wszystkie heteroatomy wbudowały się całkowicie w materiał glinokrzemianowy.

Innym ważnym źródłem informacji były pomiary spektrometrii ^{27}Al MAS NMR, które wykazały, że cały glin jest w pozycjach tetraedrycznych i że obecność w sieci zeolitu heteroatomów nie spowodowała przejścia glinu do oktaedrycznych pozycji pozasieciowych.

Informacji o koordynacji heteroatomów dostarczyły badania widm UV-VIS, które dowiodły, że tak niob jak i tantal będące na V-tym stopniu utlenienia mają typowo zeolityczną koordynację tetraedryczną, oraz że brak jest form tlenkowych.

Z kolei badania spektroskopowe IR adsorpcji pirydyny były prowadzone w celu określenia własności kwasowych otrzymanych materiałów. Dalszych informacji o kwasowości i zasadowości dostarczyły testy katalityczne: badano reakcję cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu, która wobec centrów kwasowych prowadzi do otrzymania 2,5-dimetylofuranu, zaś wobec centrów zasadowych – do 3-metylo-2-cyklopentenonu.

Niezależnie od badań kwasowości, Autorka przeprowadziła także badania IR adsorpcji cząsteczek NO, które dostarczyły informacji o statusie i własnościach heteroatomów.

Uzupełnieniem badań eksperymentalnych były obliczenia kwantowo-chemiczne, które doprowadziły do określenia najkorzystniejszych energetycznie pozycji heteroatomu w klasterze imitującym fragment struktury fojazytu, a także optymalny sposób kompensacji ładunku M^{5+} : tlenem lub grupą OH. Autorka analizowała także wpływ rodzaju heteroatomu na własności zasadowe grup OH.

Interesującym aspektem pracy było wprowadzenie metalicznego złota do zeolitów zawierających niob i tantal, oraz przeprowadzenie badań strukturalnych i spektroskopowych, a także badań kwasowości i zasadowości metodą spektrometrii IR oraz na drodze testów katalitycznych.

Powyższy opis świadczy o tym, jak dobrze zaplanowano cykl badawczy będący przedmiotem recenzowanej pracy doktorskiej obejmujący: syntezę katalizatorów, ich charakteryzację, obliczenia kwantowo-chemiczne, oraz badania katalityczne. Zdaniem recenzenta, tak planowane są nowoczesne kompleksowe badania katalityczne i taki właśnie plan pracy świadczy o dojrzałości naukowej Autorki. Dodatkowo, na uznanie recenzenta zasługuje nie tylko kompleksowość pracy, lecz także i jej wszechstronność: Autorka stosowała dwie metody syntezy katalizatorów i ich charakteryzację z wykorzystaniem dobrze dobranych i

komplementarnych metod, badania kwasowości z wykorzystaniem spektrometrii IR, prowadziła także testy katalityczne, wreszcie badania zasadowości.

Zdaniem recenzenta, zadanie jaka postawiła sobie Doktorantka zostało w pełni wykonane. Najważniejszym sukcesem pracy była synteza zeolitów typu fojazytu zawierających w tetraedrycznych pozycjach sieciowych heteroatomy: wanad, niob i tantal, oraz opracowanie i opisanie jakie czynniki (stosowana metoda syntezy, skład mieszaniny syntetycznej, metoda i czas wygrzewania żelu syntezowego, oraz rodzaj heteroatomu) wpływają na efektywność wprowadzenia heteroatomu. Autorka stwierdziła, że najlepszą procedurą była metoda Gintera z udziałem etanolanu niobu i tantalu, z wygrzewaniem żelu syntezowego w piecu. Autorka stwierdziła także, że efektywność wprowadzania heteroatomu rosła od wanadu do tantalu.

Bardzo ważne było to, że otrzymane materiały były w pełni krystaliczne i nie zawierały amorficznej fazy tlenkowej, zaś heteroatomy znajdowały się w sieciowych pozycjach tetraedrycznych. Należy tutaj odnotować, że taki „czysto zeolityczny” materiał nie zawierający materiału pozasieciowego jest bardzo dobrym obiektem badań podstawowych i jego otrzymanie jest zawsze cennym sukcesem syntetyków.

Ciekawą obserwacją było zaś, stwierdzenie, że rozkład heteroatomów w kryształach zeolitu nie był równomierny: warstwa przypowierzchniowa była bardziej wzbogacona w heteroatomy niż wewnątrz kryształu.

Reakcją badaną przez Doktorantkę była transestryfikacja triacetyloglicerolu. Reakcja ta biegnie wobec homogenicznych katalizatorów zasadowych, jednym z celów recenzowanej pracy doktorskiej było poszukiwanie katalizatora heterogenicznego, który mógłby być aktywny w tej reakcji. Ponieważ reakcja transestryfikacji może być katalizowana zarówno przez centra kwasowe jak i zasadowe, Autorka podjęła szczegółowe badania kwasowości i zasadowości otrzymanych przez siebie zeolitów. Na uznanie zasługuje zastosowanie komplementarnych metod badania kwasowości: opartej o pomiary IR, oraz o testy katalityczne. Ta druga metoda jest specjalnie cenna przy planowaniu katalizatorów, bowiem test prowadzi się w reżimie podobnym do tego w jakim biegnie interesująca nas reakcja katalityczna.

Pomiary IR pozwoliły na rozróżnienie centrów kwasowych typu Bronsteda i Lewisa, a badania desorpcji termicznej pirydyny umożliwiły ocenę mocy kwasowej centrów Lewisa. Doktorantka stwierdziła między innymi spadek mocy centrów Lewisa (czyli jonów Na^+) ze wzrostem ilości wprowadzonego heteroatomu i wyjaśniła to oddziaływaniem kationu z sieciowymi heteroatomami. Interpretacja ta jest rozsądna, bowiem elektroujemność atomów sieci zeolitu wpływa na własności kationów wymiennych. Należy tutaj docenić fakt, że Autorka przeprowadziła badania IR dla zeolitu Y bez heteroatomu jako układu odniesienia.

Dzięki temu było możliwe jednoznaczne przypisanie pasma ok. 1440 cm^{-1} , które nie znikало po desorpcji nawet w stosunkowo wysokich temperaturach, pirydynie wiązanej z Na^+ .

Najważniejszych informacji o własnościach kwasowo-zasadowych zeolitów dostarczyły testy katalityczne konwersji 2,5-heksanodionu, które dowiodły, że wprowadzenie heteroatomów: głównie niobu i tantalu generuje centra zasadowe, które są ważne dla reakcji transestryfikacji triacetyloglicerolu. Stwierdzono, że zasadowość preparatów rośnie od niobu do tantalu, a interpretacja tej zależności była możliwa w oparciu o obliczenia kwantowo-chemiczne, które wykazały wzrost energii deprotonacji grup M-OH (czyli wzrost zasadowości) w kolejności od wanadu do tantalu. Obliczenia wykazały także, że wprowadzenie heteroatomów zwiększa zasadowość mostkowego tlenu Si-O-Al. Ponadto, okazało się, że w zależności od rodzaju kationu, pięciowartościowy kation może być kompensowany w tetradrycznych pozycjach sieciowych przez tlen (w przypadku wanadu), lub grupę OH (w przypadku niobu i tantalu).

Przy rozważaniu zasadowości proponowałbym także wziąć pod uwagę metodę badania centrów zasadowych opartą o badania IR zaproponowaną przez Thibault-Starzyka, polegającą na reakcji $2\text{NO}_2 = \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$. Częstość drgań NO^+ zależy w dużym stopniu od zasadowości centrum adsorpcji i może być miarą zasadowości zeolitycznych atomów tlenu.

Badania katalityczne wykazały, że najaktywniejszy w reakcji transestryfikacji był zeolit zawierający największą ilość tantalu. Jednak największą konwersję w przeliczeniu na jeden heteroatom wykazywał zeolit zawierający najmniejsze ilości niobu, co Autorka wiąże z udziałem centrów kwasowych.

Ostatnim etapem pracy było nanoszenie złota na nośniki będące zeolitem Y zawierającym heteroatomy: niob i tantal. Autorka stwierdziła, że towarzyszy temu wyraźny wzrost kwasowości protonowej. W sumie może to prowadzić do katalizatorów bifunkcyjnych zawierających centra metaliczne oraz kwasowe. Należy jednak wspomnieć, że dyskusja dotycząca oddziaływań Au-Nb i Au-Ta oparta o analizę widm IR jest zbyt hipotetyczna.

Zdaniem recenzenta, można byłoby spróbować wprowadzić heteroatomy do zeolitów typu X, zawierających więcej tetraedrów AlO_4^- , a zatem posiadających atomy tlenu o wyższym ładunku ujemnym. Po wprowadzeniu heteroatomów do takich zeolitów można byłoby się spodziewać otrzymania katalizatorów jeszcze bardziej zasadowych niż zeolity Y. Niestety, zeolity X są mniej trwałe niż zeolity Y, ale przy pracy w warunkach dość łagodnych trwałość zeolitów X może być wystarczająca.

Rozprawa doktorska P. mgr Anny Wojtaszek jest skonstruowana prawidłowo. Część literaturowa zawiera obszerne informacje o syntezie zeolitów, ich modyfikacji poprzez izomorficzne podstawienie zwłaszcza niobem i tantalem, modyfikacji złotem, oraz o zasadowości zeolitów. Przedstawione są też informacje o metodach charakteryzacji zeolitów, oraz o reakcji transestryfikacji. Cel pracy został zarysowany jasno. Bardzo szczegółowy jest opis syntezy zeolitów, oraz opis metodyki charakteryzacji, a także testów katalitycznych. Mniej szczegółowy jest natomiast opis metodyki obliczeń DFT. Opis otrzymanych wyników i ich dyskusja są wyczerpujące. Podsumowanie i wnioski przedstawione na końcu każdego rozdziału są też bardzo pomocne dla czytelnika. Pomocne jest także podsumowanie przedstawione na końcu pracy (rozdział 8). Jednak, o ile szczegółowe jest podsumowanie wyników dotyczących syntezy, recenzent odczuwa jednak niedosyt wniosków wynikających z badań fizykochemicznych zeolitów i badań katalitycznych. Ten rozdział mógłby być nieco szerszy.

Wyniki otrzymane w pracy doktorskiej P. mgr Anny Wojtaszek były prezentowane w kilku publikacjach w renomowanych czasopismach naukowych. Były też prezentowane podczas konferencji naukowych, w tym podczas 5-tej Konferencji FEZA w Walencji. W sumie dorobek Doktorantki obejmuje 9 publikacji. Dorobek ten jest już znaczny jak na osobę jeszcze młodą.

Największym zaś osiągnięciem pracy jest – zadaniem recenzenta – udana synteza zeolitów o strukturze fojazytu zawierających atomy grupy piątej w pozycjach tetraedrycznych wprowadzone w czasie syntezy bez amorficznej fazy tlenkowej.

Błędów w recenzowanej rozprawie doktorskiej nie dostrzegam, zwracam jednak uwagę na drobne usterki:

1. Na stronie 114 zdanie „Im większy spadek intensywności pasma IR przy odpompowaniu w danej temperaturze, tym większa moc centrum wiążącego pirydynę.” jest błędne: moc centrów jest mniejsza. Ale dyskusja dotycząca mocy kwasowej przedstawionej na górze strony 115 jest już prawidłowa.
2. Na stronie 129 przedstawiono schemat reakcji, który nie jest uzgodniony pod względem ładunków elektrycznych.

Powyższe uwagi nie zmniejszają wysokiej oceny recenzowanej pracy doktorskiej P. mgr Anny Wojtaszek i stwierdzam, że spełnia wszystkie ona wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z wymogami art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym

z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną wnoszę o jej wyróżnienie.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Jerzy Datka". The signature is written in a cursive style with some stylized flourishes.

Prof. Dr Jerzy Datka