



**POLITECHNIKA KRAKOWSKA**

im. Tadeusza Kościuszki

**WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ**

**Autoreferat  
pracy doktorskiej**

**Katalizator  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  – modelowanie form  
powierzchniowych oraz studia nad  
mechanizmem polimeryzacji etylenu**

**mgr inż. Maciej Gierada**

PROMOTOR:

**dr hab. inż. Jarosław Handzlik, prof. PK**

**KRAKÓW 2018**



Praca zrealizowana została w Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych Instytutu Chemii i Technologii Organicznej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki. W części była ona finansowana z grantu NCN PRELUDIUM 10 nr UMO-2015/19/N/ST4/00007 „*Od prekursora tlenkowego do centrum aktywnego – teoretyczne badania mechanizmu polimeryzacji etylenu na katalizatorze Phillipsa*”, którego byłem kierownikiem jak również w ramach dotacji ze środków MNiSW na badania naukowe w ramach działalności statutowej, temat nr C-2/294/2016/DS-M „*Badanie mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa*”

Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały wykonane z zastosowaniem Infrastruktury **PL-Grid** – Polska (granty mg1-mg5, jh1-jh4), **CYFRONET AGH** – Polska (granty MNiSW/IBM\_BC\_HS21/PK/003/2013 i MNiSW/IBM\_BC\_HS21/PK/037/2014)) oraz **GENCI-[CCRT/CINES/IDRIS]** – Francja (grant 2015-[x2015082022]). Część obliczeń prowadzona była również na serwerze obliczeniowym znajdującym się na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Został on zakupiony ze środków finansowych grantu NCN UMO-2015/19/N/ST4/00007.



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego



NARODOWE CENTRUM NAUKI



VRIJE  
UNIVERSITEIT  
BRUSSEL

## Spis treści

<b>1. Streszczenie.....</b>	<b>4</b>
<b>2. Abstract.....</b>	<b>5</b>
<b>3. Wstęp.....</b>	<b>6</b>
<b>4. Cel i zakres pracy doktorskiej .....</b>	<b>9</b>
<b>5. Lista publikacji będących podstawą pracy doktorskiej .....</b>	<b>10</b>
<b>6. Opis dokonania badawczego.....</b>	<b>11</b>
6.1 Modelowanie struktury form tlenkowych chromu na powierzchni amorficznej krzemionki [D2].....	11
6.2. Studia nad mechanizmem polimeryzacji etylenu [D3, D4] .....	15
6.3. Badanie mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa [D5].....	20
<b>7. Podsumowanie i wnioski.....</b>	<b>24</b>
<b>8. Literatura.....</b>	<b>25</b>
<b>9. Wykaz dorobku naukowego.....</b>	<b>28</b>

## 1. Streszczenie

Katalizator Phillipsa ( $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ ) to jeden z najczęściej stosowanych w przemyśle układów katalitycznych umożliwiających otrzymanie polietylenu wysokiej gęstości (HDPE). Pomimo wielu lat intensywnych prac badawczych wiele kwestii związanych z jego naturą chemiczną nie zostało w pełni zrozumianych. Struktura form tlenkowych chromu na powierzchni utlenionego i zredukowanego katalizatora nie jest jednoznacznie zdefiniowana. Ponadto, nieznanym jest mechanizm redukcji oraz powstawania centrów aktywnych. Celem badań teoretycznych (DFT) prowadzonych w ramach tej pracy doktorskiej było poznanie tych mechanizmów oraz struktury form tlenkowych katalizatora  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ .

W pierwszej części pracy badano strukturę form tlenkowych chromu na powierzchni amorficznej krzemionki. Otrzymane wyniki wskazują, że formy dimeryczne są mniej stabilne termodynamicznie w porównaniu do form monomerycznych, stąd te drugie powinny dominować na powierzchni badanego katalizatora. Redukcja niektórych formy monomerycznych może przebiegać z wytworzeniem formy  $\text{Cr(IV)}$ , niemniej, w większości przypadków prowadzi do  $\text{Cr(II)}$ .  $\text{Cr(III)}$  może natomiast powstawać na skutek hydrolizy wiązań  $\text{Cr-O-Si}$  form powierzchniowych lub podczas hydratacji potencjalnych form dimerycznych.

W kolejnej części pracy badano mechanizm polimeryzacji etylenu w obecności układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ . Analizowano potencjalne mechanizmy generowania centrów aktywnych z udziałem form  $\text{Cr(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  oraz  $\text{Cr(V)}$ , w tym kilka nowych, niepostulowanych w literaturze. W przypadku form  $\text{Cr(II)}$  najniższe bariery aktywacji związane są z powstawaniem cyklicznych produktów przejściowych. Dla form  $\text{Cr(III)}$  wyznaczone bariery analogicznych przekształceń są wyższe. Mechanizm polimeryzacji zaproponowany w oparciu o formę  $\text{Cr(III)-OH}$ , do tej pory nie postulowaną w literaturze, charakteryzuje się najniższą całkowitą barierą aktywacji. W pierwszym etapie tego mechanizmu dochodzi do wytworzenia centrum aktywnego  $\text{Cr(III)-CH=CH}_2$ . Analizowano również możliwą rolę rodnikowych defektów powierzchniowych w generowaniu centrów aktywnych oraz w przekształcaniu form monomerycznych  $\text{Cr(II)}$  do  $\text{Cr(III)}$ .

W ostatniej części pracy badano różne potencjalne mechanizmy redukcji katalizatora  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  etylenem. Otrzymane wyniki wskazują, że najkorzystniejsza kinetycznie jest redukcja formy diokso  $\text{Cr(VI)}$  przebiegająca z wytworzeniem centrum  $\text{Cr(II)}$  oraz dwóch cząsteczek  $\text{HCHO}$ . Formaldehyd może następnie ulegać utlenieniu do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Mniej prawdopodobne jest jego przekształcenie do estru.

## 2. Abstract

The Phillips  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst is one of the most commonly used system in the industrial production of high-density polyethylene (HDPE). Despite many years of intensive investigations, still several aspects about its chemical nature remains unknown. Among others, structure of the chromium oxide species on a surface of oxidized and reduced catalyst is not well defined. Likewise, a mechanism of the catalyst reduction and active site formation is not well established. The goal of this PhD thesis was to establish these mechanisms and to determine structure of the chromium oxide species supported on the amorphous silica using theoretical approach (DFT).

In the first part of this thesis, a molecular structure of the  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst was studied. It was found that dimeric species are less thermodynamically stable than the monomeric ones. Hence, the latter should dominate on the surface of the catalyst. Some monomeric Cr(VI) oxide species can be reduced to Cr(IV), however, in general, reduction leads to Cr(II). Cr(III) can be formed as a result of Cr-O-Si bond hydrolysis or during hydration of the potential dimeric Cr species.

In the next part of the thesis, a large number of different mechanisms of the active sites formation were calculated to find the most possible ones. Among others, mechanisms involving Cr(II), Cr(III) and Cr(V) were analyzed. Assuming Cr(II) species as the precursors of the active sites, it was showed that the lowest activation barriers are associated with formation of cyclic intermediates. For Cr(III), the analogues computed barriers are higher. According to the obtained results, the most kinetically accessible pathway of ethylene polymerization can start from the Cr(III)-OH oxide precursors and involve Cr(III)-CH=CH<sub>2</sub> formation. The potential role of radical surface defects was considered in Cr(II) to Cr(III) transformation. It was concluded that these surface defects may also facilitate the active sites formation.

The last part of the PhD thesis focuses on the mechanisms of the Phillips catalyst reduction by ethylene. The obtained results indicate that reduction involving dioxo Cr(VI) oxide species and resulting in formation of Cr(II) together with two HCHO molecules is the most probable pathway of reaction. Formaldehyde can be subsequently oxidized to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The pathway leading to ester formation is less likely, as evidenced by the calculated activation barriers.

### 3. Wstęp

Tlenkowe formy chromu osadzone na powierzchni amorficznej krzemionki ( $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ ) stanowią efektywny układ katalityczny powszechnie stosowany w przemyśle chemicznym. Tego typu katalizator wykazują aktywność między innymi w reakcji dehydroizomeryzacji i odwodornienia alkanów,<sup>1-4</sup> utleniającego odwodornienia węglowodorów w obecności  $\text{O}_2$ <sup>5,6</sup> oraz  $\text{CO}_2$ ,<sup>7-9</sup> jak również w licznych reakcjach selektywnego utleniania.<sup>10-14</sup> Niemniej, układ  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  znalazł główne zastosowanie jako katalizator niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu prowadzącej do otrzymania polietylenu wysokiej gęstości (*ang. high-density polyethylene* – HDPE), polimeru, który jest powszechnie stosowany m.in. do produkcji opakowań.<sup>1,10,15-22</sup> W kontekście wspomnianej reakcji układ ten zwykle nazywać się katalizatorem Phillipsa.<sup>18</sup> Szacuje się, że 40-50% światowej produkcji HDPE jest związane z tym katalizatorem,<sup>23</sup> przy rocznej produkcji liniowego polietylenu (HDPE i LLDPE – *ang. linear low-density polyethylene*) wynoszącej około  $60 \cdot 10^9$  kg.<sup>24</sup> Pokazuje to, jak ważny jest to układ katalityczny.

Powszechne zastosowanie katalizatora Phillipsa w polimeryzacji etylenu jest związane z tym, że w przeciwieństwie do innych układów aktywnych w tej reakcji (np. katalizatory Ziegler-Natta lub układy metalocenowe) nie wymaga on obecności kokatalizatorów.<sup>10,16-20,25,26</sup> Co więcej, jego preparatyka jest prosta. W trakcie osadzania fazy aktywnej na nośniku (najczęściej metodą impregnacji) dochodzi do reakcji pomiędzy grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni amorficznej krzemionki a źródłem chromu, np. octanem chromu(III).<sup>10,17,25</sup> Po przeprowadzeniu wysokotemperaturowej kalcynacji w atmosferze utleniającej na powierzchni obecne są głównie zdyspergowane formy  $\text{Cr(VI)}$ .<sup>4,8,10,17,27-31</sup> Dodatkowo, podczas tego etapu dochodzi do dehydroksylacji powierzchni na skutek kondensacji grup silanolowych. W kolejnym etapie, formy  $\text{Cr(VI)}$  przekształca się w aktywne katalitycznie zredukowane formy tlenkowe Cr, będące właściwymi prekursorami centrów aktywnych. Można to osiągnąć na dwa sposoby, które pod względem jakości otrzymywanego polietylenu są równoważne:<sup>25</sup>

(i) Zsyntezowany układ katalityczny poddaje się reakcji z etylenem w około 100°C. Po tzw. okresie indukcji, kiedy następuje redukcja form  $\text{Cr(VI)}$ , generowane są centra aktywne i rozpoczyna się polimeryzacja. Podczas tego etapu powstają również ubocznie tlenowe produkty transformacji etylenu. Ta droga przemian jest charakterystyczna dla procesów przemysłowych.

(ii) Zsyntezowany układ katalityczny poddaje się wstępnej redukcji z zastosowaniem CO, co prowadzi głównie do powstania form  $\text{Cr(II)}$ . Tak wstępnie zredukowany katalizator wykazuje aktywność w polimeryzacji etylenu w temperaturze pokojowej, a okres indukcji ulega znaczącemu skróceniu. Jest to częsty sposób postępowania w badaniach laboratoryjnych.

Od odkrycia właściwości katalitycznych układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  w latach 50. XX wieku<sup>32</sup> wiele pracy włożono w ustalenie struktury form powierzchniowych chromu oraz mechanizmu polimeryzacji etylenu. Na powierzchni katalizatora obecne są różne formy Cr: utlenione –  $\text{Cr(VI)}$ <sup>1-6,8,10,17,27-30,33-35</sup> oraz zredukowane:  $\text{Cr(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  i niewielkie ilości  $\text{Cr(V)}$ .<sup>1,3,4,6,8,10,11,17,29,36-40</sup> Na podstawie badań z zastosowaniem metody UV-Vis DRS<sup>7-10,17,29,40-46</sup> postuluje się, że  $\text{Cr(VI)}$  występuje na powierzchni w formie monomerycznej, dimerycznej i polimerycznej. Przy małych zawartościach chromu formy monomeryczne dominują na powierzchni lub są jedynymi typami centrów.<sup>5,6,13,14,17,27-30,43,47-50</sup> Pośród form monomerycznych  $\text{Cr(VI)}$  wyróżnia się dominujące formy diokso  $\text{Cr(VI)}$ <sup>1-6,8,10,17,27-30,33,34</sup> oraz

będące w mniejszości formy monookso Cr(VI).<sup>27–29,33–35</sup> Te ostatnie formy często były ignorowane w badaniach układu CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, jednak nie można wykluczyć, że mogą one odgrywać rolę w rozważanych przemianach. Ostatnio jednak<sup>51</sup> pokazano, że wyniki badań spektroskopowych układu Cr(VI)/SiO<sub>2</sub> mogą być wytłumaczone wyłącznie w oparciu o formę diokso Cr(VI).

Dotychczasowe badania teoretyczne dotyczące struktury form powierzchniowych układu CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> ograniczone były głównie do modelowania form Cr(VI) i przy założeniu monomerycznej struktury centrum. Guesmi i Tielens<sup>34</sup> pokazali, że na powierzchni uwodnionej można wyróżnić 3 rodzaje struktur. W niskich temperaturach stabilna jest hydroksylowa forma diokso Cr(VI). W wyższych temperaturach, typowych dla warunków pracy tego katalizatora, najstabilniejsze są formy diokso Cr(VI) oraz monookso Cr(VI). W innej pracy<sup>33</sup> modelowano powierzchnię tego katalizatora m.in. symulując warunki wysokotemperaturowej kalcynacji. Otrzymane wyniki wskazują, że tetraedryczna forma diokso Cr(VI) jest stabilniejsza termodynamicznie od formy monookso Cr(VI). Niemniej, stabilność różnych struktur Cr(VI) zależy od ich lokalizacji na powierzchni krzemionki.

Po wytworzeniu zredukowanych form Cr proces polimeryzacji etylenu następuje bardzo szybko. Ponadto, szacuje się, że zazwyczaj nie więcej niż 10% fazy zawierającej Cr jest aktywna katalitycznie,<sup>17,23</sup> chociaż większe wartości (10 – 30%) są również postulowane, w zależności od zastosowanej metody analizy i składu katalizatora.<sup>52</sup> Stąd, jednoczesne badania eksperymentalne mechanizmu redukcji i polimeryzacji stanowią duże wyzwanie.<sup>17,23</sup>

Zaskakująco niewiele opublikowano badań dotyczących samego mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa etylenem. Wczesne prace eksperymentalne Bakera i Carricka pokazały,<sup>53</sup> że podczas reakcji Cr(VI) z różnymi olefinami powstają związki karbonylowe. Zaproponowali oni również mechanizm, który przebiega poprzez pośredni kompleks dioksachromacyklopentanowy. W przypadku zastosowanie etylenu, jednym z postulowanych produktów tlenowych jest formaldehyd.<sup>53–55</sup> Niemniej, inne prace wskazują na estry,<sup>56–58</sup> aldehydy/ketony<sup>56</sup> lub oligomery etylenu.<sup>54,55</sup> Produkty utleniania etylenu mogą pozostać zaadsorbowane na powierzchni i wpływać na aktywność katalizatora w polimeryzacji etylenu.<sup>17,23,58–60</sup> W innej pracy pokazano,<sup>56</sup> że produkty tlenowe mogą finalnie prowadzić do powstawania CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, jednak w temperaturach dużo wyższych niż typowe dla procesu polimeryzacji.

Na uwagę zasługuje fakt, że w większości mechanizmów polimeryzacji etylenu postulowanych do tej pory w literaturze zakłada się *a priori* istnienie na powierzchni krzemionki izolowanych form tlenkowych Cr(II) lub Cr(III) lub ich alkilowych/winylowych pochodnych, nie tłumacząc reakcji prowadzących do ich wytworzenia z form Cr(VI) obecnych na powierzchni katalizatora po jego przygotowaniu.

Ponieważ Cr(II) dominuje na powierzchni wstępnie zredukowanego katalizatora,<sup>1,4,10,17,20,22,23,41</sup> forma ta była powszechnie postulowana jako prekursor centrów aktywnych.<sup>17,61–73</sup> Zaproponowano liczne mechanizmy z jej udziałem, zachodzące z wytworzeniem acyklicznego<sup>17,64,65,67,71,72</sup> (w szczególności karbenowego<sup>17,64,66–71</sup>) lub cyklicznego<sup>17,61–64,71,73</sup> centrum aktywnego, gdzie Cr występuje formalnie na +2 lub +4 stopniu utlenienia. Zaproponowano również mechanizm uwzględniający dimeryczną formę Cr(II),<sup>73</sup> jednak ta propozycja wydaje się być mniej prawdopodobna, biorąc pod uwagę wysoką aktywność katalizatorów o małej zawartości Cr.<sup>74</sup> Forma Cr(III), obecna na powierzchni w szczególności gdy redukcję prowadzi się z zastosowaniem H<sub>2</sub> lub C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,<sup>1–4,6–8,10,11,17,29,36,40</sup> również była proponowana jako centrum aktywne.<sup>65,75–85</sup> Na szczególną uwagę zasługują najnowsze prace,<sup>65,76,77,85</sup> które ukazały się równolegle do publikacji przedstawiających wyniki moich badań, gdzie autorzy proponują homolityczny rozpad wiązania Cr-C jako potencjalny mechanizm inicjacji. Propozycje te są o tyle interesujące, iż dotychczas zakładano, że mechanizm polimeryzacji etylenu na katalizatorze Phillipsa jest podobny do mechanizmu na

katalizatorach Ziegler-Natta, w tym w szczególności, żaden z etapów nie ma charakteru reakcji rodnikowej. Niemniej, jak do tej pory, żaden z zaproponowanych mechanizmów nie jest powszechnie zaakceptowany ani nie wydaje się być jednoznacznie udowodniony. Warto zaznaczyć, że większość z nich została zaproponowana na drodze analizy danych eksperymentalnych. Najnowsze prace teoretyczne sugerują,<sup>63–65,81,82,84</sup> że w wielu przypadkach bariera aktywacji dla etapu inicjacji lub propagacji jest zbyt wysoka, stąd mechanizmy te nie mogą tłumaczyć obserwacji eksperymentalnych. W niektórych przypadkach, szybkość reakcji terminacji jest większa niż propagacji, stąd oligomery etylenu powinny być głównym produktem, a nie polimer. Ponadto, w niektórych mechanizmach terminacja wymaga ponownej inicjacji, co często wiąże się z pokonaniem dużej bariery aktywacji. Widać więc, że dotychczasowy stan wiedzy w zakresie reaktywności katalizatora  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  jest niepełny i wciąż budzi wiele wątpliwości.

W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania katalizatorem  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ , co potwierdza liczba artykułów w tym temacie<sup>12,24,31,36,51,56–58,64,65,76,77,82–95</sup> autorstwa czołowych światowych zespołów badawczych, opublikowanych w latach 2015–2018 w najlepszych czasopismach naukowych z dziedziny katalizy i pokrewnych. Dowodzi to, że tematyka badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej jest bardzo aktualna.

Jako że badania eksperymentalne nie dostarczają jednoznacznych informacji o naturze katalizatora Phillipsa bardzo pomocne okazują się być badania teoretyczne. Jak widać również z wymienionych wyżej przykładów, prace te mogą dostarczyć komplementarnych informacji o strukturze i reaktywności form powierzchniowych, nieosiągalnych przy zastosowaniu metod eksperymentalnych. Często również ułatwiają interpretację danych doświadczalnych. Mogą być zatem traktowane jako uzupełnienie badań eksperymentalnych, przy czym ważne jest, aby nie traktować nadrzędnie jednego podejścia wobec drugiego. Modelowanie komputerowe umożliwia bezpośrednią charakterystykę mechanizmów reakcji, gdyż każdy etap badanego procesu może być analizowany osobno i niezależnie, co często jest nieosiągalne w przypadku badań eksperymentalnych.

Teoretyczne badania procesów zachodzących na powierzchni katalizatorów heterogenicznych wciąż stanowią duże wyzwanie, gdyż wymagają zastosowania uproszczeń zarówno na gruncie teorii jak i stosowanego modelu powierzchni. Wyróżnia się dwa różne sposoby modelowania powierzchni ciał stałych. W pierwszym z nich stosuje się tzw. modele klasterowe.<sup>20,63–65,71–73,82,85,95,96</sup> W podejściu tym wycina się skończony fragment układu, który ma reprezentować powierzchnię. Oznacza to, że zakłada się *a priori* lokalny charakter oddziaływań w pobliżu centrum aktywnego. Pewnym problemem jest tutaj opis atomów peryferyjnych. Najczęściej zerwane wiązania wysyca się atomami wodoru. Modele klasterowe są stosunkowo często stosowane w badaniach mechanizmów reakcji zachodzących na powierzchni katalizatorów heterogenicznych. Warto jednak zaznaczyć, iż w przeszłości, a w szczególności w kontekście katalizatora  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ , zwykle stosowano bardzo małe modele klasterowe, zbudowane z co najwyżej kilku atomów krzemu.<sup>20,63–65,71–73,82,85,95,96</sup> Prosty model klasterowy nie oddaje jednak w pełni złożoności powierzchni oraz heterogeniczności centrów aktywnych.<sup>17,23</sup>

Inny sposób teoretycznego opisu powierzchni ciał stałych opiera się na zastosowaniu modeli periodycznych.<sup>84,94,97–99</sup> W tym przypadku, definiuje się komórkę elementarną, którą następnie periodycznie powiela się z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych. Komórka elementarna musi być odpowiednio duża aby uniknąć sztucznego oddziaływania pomiędzy badaną formą powierzchniową a jej periodycznym obrazem. Ponadto, rozmiar komórki elementarnej musi być również tak dobrany, aby modelowana powierzchnia nie była zbyt powtarzalna. Zaletą tego typu opisu układu jest uwzględnienie oddziaływań dalekozasięgowych i brak problemu z atomami peryferyjnymi. Jak dotąd, tylko w kilku pracach<sup>33,34,84,94</sup> zastosowano modele periodyczne do badania układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ .



W związku z sukcesywnym wzrostem mocy obliczeniowej komputerów możliwe staje się coraz dokładniejsze badanie teoretyczne złożonych układów. W przypadku badania heterogenicznych układów katalitycznych zastosowanie teorii funkcjonału gęstości (*ang. density functional theory* - DFT) jest obecnie standardem, gdyż metody DFT dostarczają wyniki o akceptowalnej dokładności przy umiarkowanym zapotrzebowaniu na moc obliczeniową. Oprócz odpowiednio dobranej metody istotny wpływ ma również model powierzchni stosowany w symulacjach komputerowych. W kontekście katalizatora  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  dąży się do tego, aby stosowane modele uwzględniały heterogeniczność centrów aktywnych lub ich prekursorów, tak jak ma to miejsce w przypadku rzeczywistego katalizatora.<sup>17,23,33,34</sup> Można to osiągnąć stosując realistyczne modele amorficznej krzemionki.<sup>33,34</sup> Takim modelem jest dla przykładu model periodyczny opracowany przez Tielensa i współpracowników<sup>100</sup> z późniejszymi modyfikacjami.<sup>33,101</sup>

Jak przedstawiono wcześniej, dotychczasowe badania w zakresie ustalenia struktury oraz reaktywności katalizatora Phillipsa nie przyniosły jednoznacznych wyników. Wiele kwestii związanych z jego naturą chemiczną nadal budzi kontrowersje. W literaturze znajduje się tylko kilka prac teoretycznych<sup>20,63,96,64,65,71–73,82,85,95</sup> dotyczących struktury zredukowanych form powierzchniowych chromu, jednak są one ograniczone do małych i nierealistycznych modeli. Ponadto, nie analizowano dotychczas stabilności form monomerycznych, dimerycznych i ewentualnie polimerycznych. W kontekście redukcji katalizatora Phillipsa etylenem, tylko w jednej pracy<sup>102</sup> teoretycznej badany jest mechanizm reakcji, przy czym autorzy ograniczyli się jedynie do analizy termodynamiki procesu (zmiana entalpii reakcji). Mechanizm polimeryzacji etylenu nadal nie jest znany.

#### 4. Cel i zakres pracy doktorskiej

Celem mojej pracy doktorskiej była analiza struktury form powierzchniowych układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ , ustalenie mechanizmu polimeryzacji etylenu oraz ustalenie mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa etylenem. Zostało to zrealizowane poprzez wykonanie obliczeń teoretycznych z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości.

Poniżej wyszczególniłem w punktach zakres pracy doktorskiej:

1. Badanie struktury monomerycznych i dimerycznych form tlenkowych układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  na różnym stopniu utlenienia z zastosowaniem zawansowanych periodycznych i klasterowych modeli amorficznej krzemionki oraz analiza ich redukcji z uwzględnieniem CO i  $\text{H}_2$  jako czynników redukujących.
2. Badanie mechanizmu polimeryzacji etylenu (etap inicjacji, propagacji, oraz terminacji) przy uwzględnieniu różnych form tlenkowych Cr jako prekursorów centrów aktywnych.
3. Badanie mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa etylenem i CO oraz analiza dalszych przekształceń ubocznych produktów tlenowych.

## 5. Lista publikacji będących podstawą pracy doktorskiej

Nr	Dane bibliograficzne <sup>a</sup>	Liczba cytowań (Scopus) <sup>b</sup>
<b>D1</b>	<b>M. Gierada</b> , ✉ J. Handzlik, <i>Zastosowanie oraz struktura form powierzchniowych układów katalitycznych Cr/SiO<sub>2</sub></i> <b>Przem. Chem.</b> 94(6) (2015) 900-905, (IF = 0.399) <a href="http://dx.doi.org/10.15199/62.2015.6.8">http://dx.doi.org/10.15199/62.2015.6.8</a>	0
<b>D2</b>	<b>M. Gierada</b> , P. Michorczyk, ✉ F. Tielens, J. Handzlik, ✉ <i>Reduction of chromia-silica catalyst: A molecular picture</i> <b>J. Catal.</b> 340 (2016) 122-135, (IF = 7.354) <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.022">http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.022</a>	11
<b>D3</b>	A. Chakrabarti, <b>M. Gierada</b> , J. Handzlik, I. E. Wachs, ✉ <i>Operando Molecular Spectroscopy During Ethylene Polymerization by Supported CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts: Active Sites, Reaction Intermediates, and Structure-Activity Relationship</i> <b>Top. Catal.</b> 59 (2016) 725-739, (IF = 2.355) <a href="http://dx.doi.org/10.1007/s11244-016-0546-6">http://dx.doi.org/10.1007/s11244-016-0546-6</a>	19
<b>D4</b>	<b>M. Gierada</b> , J. Handzlik, ✉ <i>Active sites formation and their transformations during ethylene polymerization by the Phillips CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst</i> , <b>J. Catal.</b> 352 (2017) 314-328, (IF = 7.354) <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.05.025">http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.05.025</a>	9
<b>D5</b>	<b>M. Gierada</b> , J. Handzlik, ✉ <i>Computational insights into reduction of the Phillips CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst by ethylene and CO</i> , <b>J. Catal.</b> 359 (2018) 261-271 (IF = 6.844) <a href="https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.014">https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.014</a>	2

<sup>a</sup> IF z roku publikacji

<sup>b</sup> dane na 29 X 2018

## 6. Opis dokonania badawczego

Cykl prac [D1-D5] pt. „Katalizator  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  – modelowanie form powierzchniowych oraz studia nad mechanizmem polimeryzacji etylenu” stanowi podsumowanie moich kilkuletnich badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej, której promotorem jest dr hab. inż. Jarosław Handzlik, prof. PK. W odróżnieniu od pełnych tekstów publikacji, informacje zawarte w niniejszym opracowaniu zawierają najważniejsze wyniki i skupiają się wyłącznie na badaniach wykonanych przeze mnie. Wszystkie prace (z wyłączeniem [D1]) są rozbudowane o informacje uzupełniające (*Supporting/Supplementary Data*), gdzie znajdują się dodatkowe szczegóły, nie uwzględnione w głównym tekście artykułów lub w tym opracowaniu.

Pierwsza praca [D1] to przegląd literatury, w którym znajdują się informacje na temat zastosowania układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  oraz struktury form powierzchniowych chromu. Z perspektywy czasu informacje zawarte w pracy [D1] są niepełne, ze względu na ukazanie się kilku nowych, ważnych prac. Ponadto, nie ma tam informacji na temat mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa oraz mechanizmu polimeryzacji etylenu. Informacje te zostały uwzględnione w rozdziale 3 niniejszego opracowania.

Kolejna praca [D2] zawiera wyniki dotyczące struktury form powierzchniowych układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ . W pracy tej analizowałem stabilność termodynamiczną form monomerycznych i dimerycznych chromu, zarówno utlenionych jak i zredukowanych. Wykonane przeze mnie obliczenia teoretyczne zostały uzupełnione o materiał eksperymentalny, który uzyskałem przy współpracy z dr hab. inż. P. Michorczykiem, prof. PK (*Politechnika Krakowska*).

Dominującą częścią pracy [D3] jest materiał eksperymentalny, będący wynikiem prac zespołu prof. I.E. Wachsa (*Lehigh University*), z którym miałem przyjemność współpracować. Niemniej, w artykule tym znajdują się również moje wstępne wyniki obliczeń dotyczące mechanizmu polimeryzacji etylenu na katalizatorze Phillipsa. W szczególności, po raz pierwszy zaproponowane zostały dwa nowe mechanizmy reakcji, w tym jeden uwzględniający formę  $\text{Cr(III)}$  dotychczas niepostulowaną w literaturze.

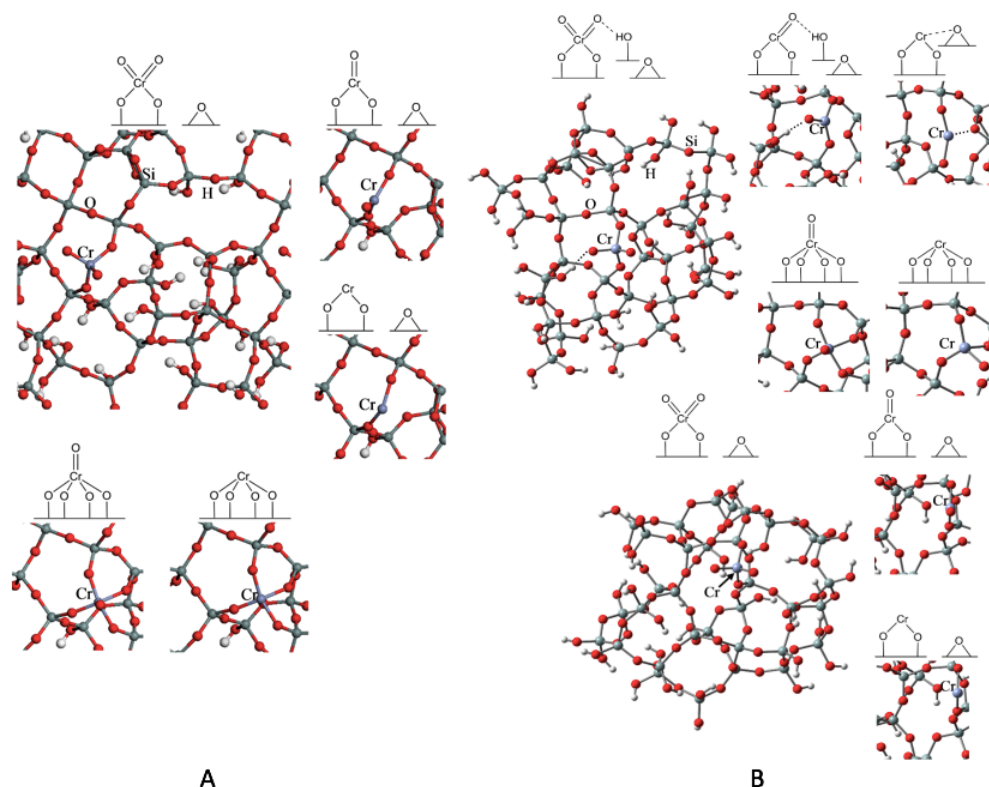
Kolejna praca [D4] jest w całości pracą teoretyczną. Znajduje się w niej analiza licznych mechanizmów polimeryzacji etylenu na katalizatorze  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ . Dzięki przeprowadzeniu kompleksowych studiów teoretycznych możliwe było wskazanie najbardziej prawdopodobnych mechanizmów spośród wszystkich do tej pory zaproponowanych, zarówno w literaturze jak i przeze mnie.

W pracy [D5] zawarte zostały wyniki moich badań, w których przeanalizowałem liczne ścieżki redukcji katalizatora Phillipsa etylenem prowadzące do powstawania różnych ubocznych produktów tlenowych. Badałem również dalsze transformacje tych ostatnich. Dodatkowo, w pracy tej zaproponowany został mechanizm redukcji katalizatora z zastosowaniem CO. Praca ta jest pierwszym opracowaniem teoretycznym, w którym policzone zostały mechanizmy redukcji katalizatora Phillipsa, przy czym większość z nich została zaproponowana po raz pierwszy.

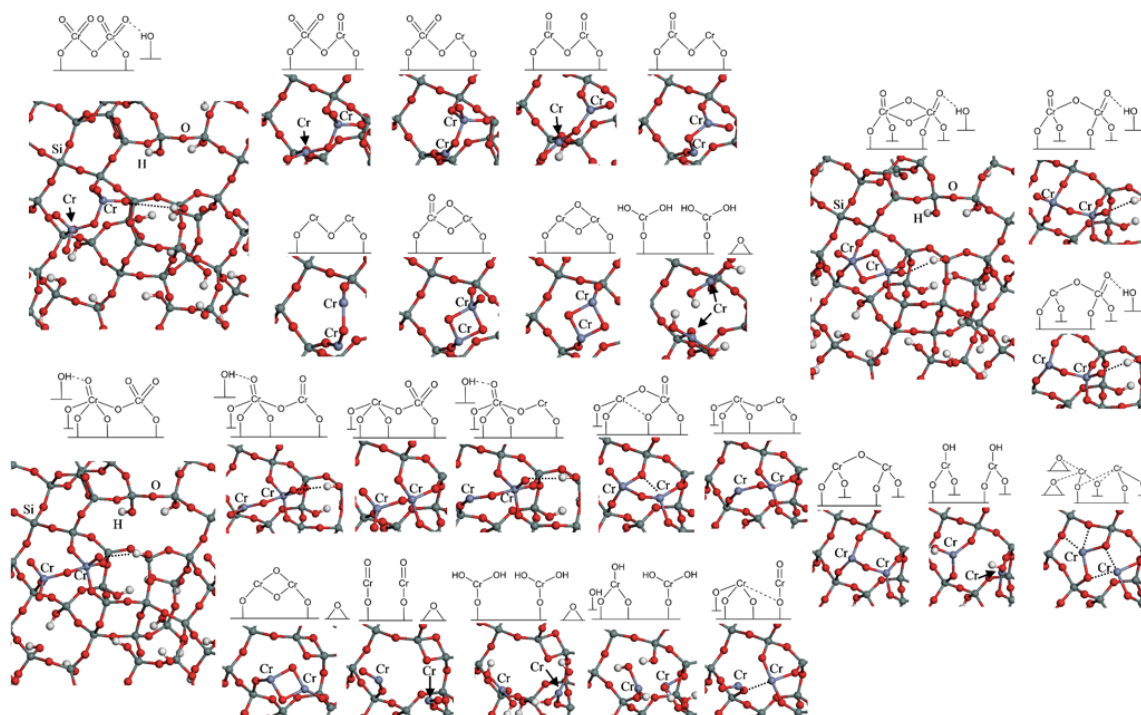
### 6.1 Modelowanie struktury form tlenkowych chromu na powierzchni amorficznej krzemionki [D2]

Celem badań opisanych w pracy [D2] była ocena stabilności termodynamicznej różnych struktur Cr na powierzchni amorficznej krzemionki oraz analiza reakcji redukcji form utlenionych do zredukowanych oraz ich hydrolizy. W obliczeniach zastosowano zaawansowane modele periodyczne i klasterowe na bazie modelu amorficznej krzemionki opracowanego przez Tielensa i współpracowników.<sup>100</sup> Monomeryczne struktury  $\text{Cr(VI)}$  są efektem wcześniejszych prac<sup>33</sup> i zostały zamieszczone tylko celem porównania otrzymanych wyników. Posłużyły one również do otrzymania odpowiednich form zredukowanych. W

obliczeniach stosowano funkcjonal PW91<sup>103</sup> oraz bazy def2-SVP i def2-TZVPP.<sup>104</sup> Obliczenia przeprowadzono z użyciem programu Gaussian 09<sup>105</sup> i VASP 5<sup>106–108</sup> Szczegółowe informacje na temat stosowanej metodyki obliczeń znajdują się w pracy [D2].



**Rys. 1** Przykładowe struktury form monomerycznych układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  (A) – obliczenia periodyczne (B) obliczenia klasterowe [D2]. Modele Cr(VI) zaczerpnięto z pracy.<sup>33</sup>

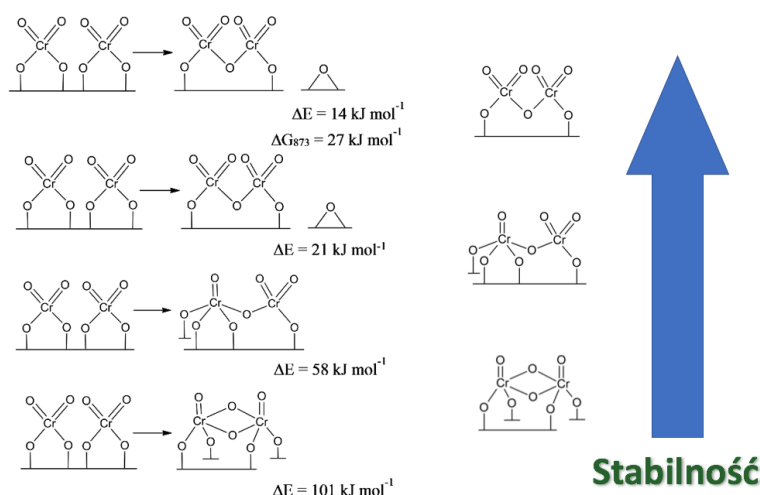


**Rys. 2** Przykładowe struktury form dimerycznych układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  – obliczenia periodyczne [D2].

Przykładowe zoptymalizowane struktury form monomerycznych i dimerycznych układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  zostały zaprezentowane odpowiednio na Rys. 1 i 2. Monomeryczne formy  $\text{Cr(VI)}$  zostały zaczerpnięte z pracy.<sup>33</sup>

Zarówno w przypadku form monomerycznych jak i dimerycznych długość wiązania  $\text{Cr=O}$  nie zmienia się w zależności od stopnia utlenienia Cr. Zaobserwowano natomiast korelację pomiędzy stopniem utlenienia Cr a długością wiązania  $\text{Cr-OSi}$ . Im niższy stopień utlenienia Cr, tym to wiązanie jest dłuższe. Otrzymane wyniki dobrze zgadzają się z wcześniejszymi sugestiami pojawiającymi się w literaturze<sup>16,17,42</sup> oraz są zgodne z danymi EXAFS dla  $\text{Cr(VI)}$ <sup>19,30</sup> oraz  $\text{Cr(II)}$ .<sup>109</sup>

Analiza stabilności różnych form tlenkowych Cr pozwoliła na stwierdzenie, że formy dimeryczne są mniej stabilne termodynamicznie od form monomerycznych (Rys. 3), stąd te ostatnie powinny dominować na powierzchni katalizatora. Wyniki te są zgodne z wieloma pracami eksperymentalnymi,<sup>17,28–30,48</sup> ale kontrastują z innymi.<sup>10,45</sup> Otrzymane wyniki mają istotne znaczenie w kontekście debaty na temat struktury molekularnej katalizatora  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ .<sup>10,17,28–30,43,45,48</sup>

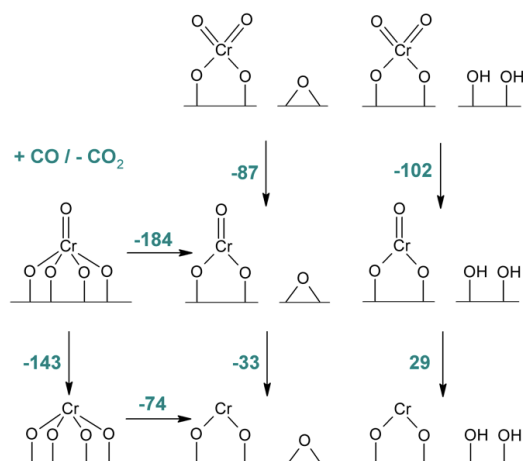


**Rys. 3** Względne wartości energii ( $\Delta E$ ) i energii Gibbsa w  $T = 873 \text{ K}$  ( $\Delta G_{873}$ ) dla monomerycznych i dimerycznych form  $\text{Cr(VI)}$  na krzemionce (obliczenia periodyczne i klasterowe).

Dzięki zastosowaniu zaawansowanych periodycznych i klasterowych modeli amorficznej krzemionki (Rys. 1, 2) można było wykazać, że nie obserwuje się zależności pomiędzy rozmiarem pierścienia chromasiloksanowego a kątem  $\text{O-Cr-O}$  dla monomerycznych form  $\text{Cr(II)}$ , inaczej niż sugerowano w literaturze.<sup>19,71</sup> Jest to związane z oddziaływaniem centrów  $\text{Cr(II)}$  z grupami silanolowymi i mostkami siloksanowymi obecnymi na powierzchni oraz złożoną strukturą amorficznej krzemionki. Wyniki te pokazują, jak ważne w badaniach teoretycznych heterogenicznych układów katalitycznych jest dysponowanie realistycznymi i zaawansowanymi modelami powierzchni, które uwzględniają heterogeniczność form powierzchniowych.

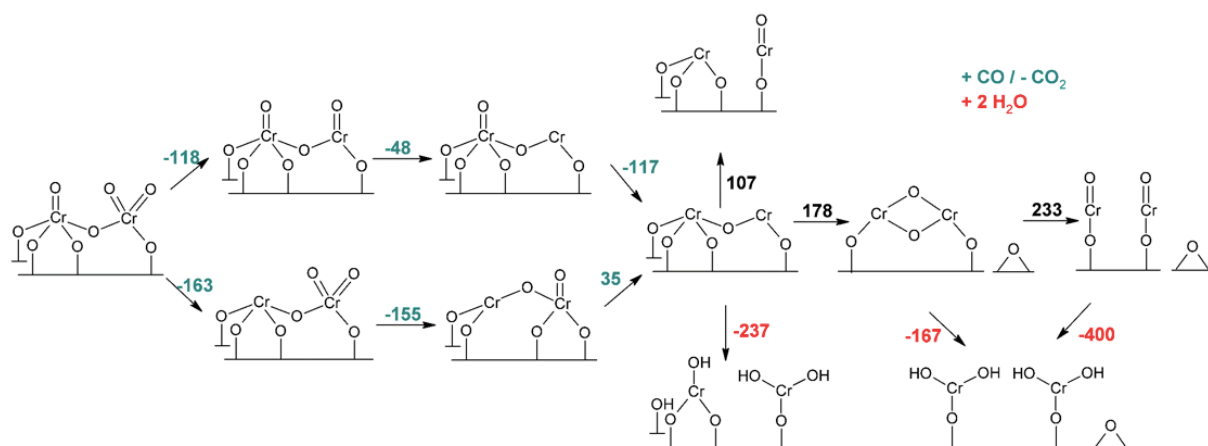
Wyniki moich obliczeń pokazują, że pierwszy etap dwustopniowej redukcji monomerycznych form tlenkowych  $\text{Cr(VI)}$  z zastosowaniem  $\text{CO}$ , tj.  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(IV)}$  jest procesem egzoergicznym, podczas gdy efekt egzoergiczny drugiego etapu, tj.  $\text{Cr(IV)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  jest mniejszy (Rys. 4). Niemniej, w zależności od lokalizacji centrum monookso  $\text{Cr(IV)}$  na powierzchni, okazuje się, że nie zawsze drugi etap redukcji musi być procesem samorzutnym, stąd w niektórych warunkach forma monookso  $\text{Cr(IV)}$  może być stabilna termodynamicznie. Otrzymane wyniki są o tyle istotne, że w najnowszych badaniach eksperymentalnych<sup>83,110</sup> taka forma prawdopodobnie została zaobserwowana. Forma  $\text{Cr(III)}$ , często obserwowana

eksperymentalnie, może powstawać na skutek hydrolizy wiązań Cr-O-Si powierzchniowych form Cr.



**Rys. 4** Energia Gibbsa w  $T = 873 \text{ K}$  ( $\Delta G_{873}$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) redukcji monomerycznych form tlenkowych Cr(VI) na powierzchni krzemionki. Obliczenia klasterowe [D2].

Redukcja dimerycznych form Cr(VI) przebiega przez liczne formy na różnych stopniach utlenienia, by finalnie dać Cr(II) i/lub Cr(III). W obecności  $\text{H}_2\text{O}$  niektóre formy dimeryczne mogą zostać przekształcone w formy monomeryczne. Woda może również reutleniać Cr(II) do Cr(III) [D2]. Schemat redukcji, hydratacji oraz przegrupowania wybranego periodycznego modelu dimerycznej formy Cr(VI) wraz z wartościami energii reakcji został zaprezentowany na Rys. 5.



**Rys. 5** Energia w  $T = 0 \text{ K}$  ( $\Delta E$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) redukcji, hydratacji oraz przegrupowania dimerycznej formy tlenkowej Cr(VI) na powierzchni krzemionki. Obliczenia periodyczne [D2].

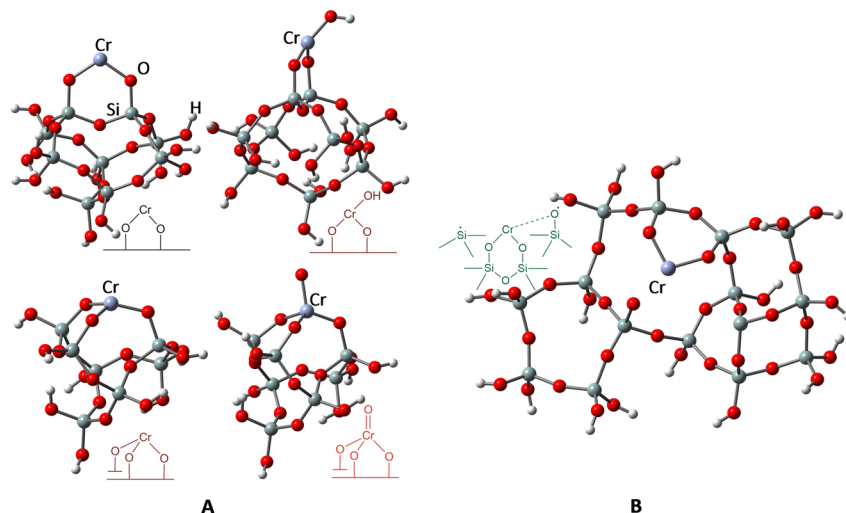
Przeprowadzenie symulacji widm IR oraz Ramana [D2] umożliwiło m.in. nową interpretację danych eksperymentalnych.<sup>27,110</sup> Można było stwierdzić, że w zakresie drgań rozciągających Cr=O, przypisywanych drganiom formy monookso Cr(VI) i/lub asymetrycznym drganiom rozciągającym Cr(=O)<sub>2</sub> form diokso Cr(VI) (ok. 1020-1010  $\text{cm}^{-1}$ ) obserwowane są również drgania rozciągające Cr=O formy monookso Cr(IV). W przypadku form dimerycznych Cr(VI) drgania  $\nu_s(\text{O}=\text{Cr}=\text{O})$  oraz  $\nu_{as}(\text{O}=\text{Cr}=\text{O})$  występują przy zbliżonych wartościach liczb falowych jak w przypadku monomerycznych form Cr(VI), podczas gdy dla zredukowanych form drgania te pojawiają się przy mniejszych wartościach liczby falowej. Drgania  $\nu(\text{Cr}-\text{O}-\text{Si})$  form dimerycznych pojawiają się w podobnym zakresie jak w przypadku form monomerycznych. Jedynie drgania  $\nu_s(\text{O}-\text{Cr}-\text{O})$  oraz  $\nu_{as}(\text{O}-\text{Cr}-\text{O})$  umożliwiłyby rozróżnienie form monomerycznych od dimerycznych. Dla form Cr(VI) te pierwsze drgania



powinny występować przy około  $515\text{--}536\text{ cm}^{-1}$ , co dobrze koreluje z bardzo słabym drganiem przy  $576\text{ cm}^{-1}$  obserwowanym eksperymentalnie.<sup>27</sup>

## 6.2. Studia nad mechanizmem polimeryzacji etyleny [D3, D4]

Celem badań prowadzonych w pracach [D3, D4] było poznanie pełnego mechanizmu polimeryzacji etyleny na katalizatorze Phillipsa, uwzględniającego etap inicjacji, propagacji oraz terminacji. Obliczenia prowadzono z zastosowaniem funkcjonału PBE0<sup>111</sup> oraz baz def2-SVP i def2-TZVPP.<sup>104</sup> W obliczeniach uwzględniono również poprawki na oddziaływania dyspersyjne D3(BJ).<sup>112,113</sup> Modele form powierzchniowych opracowano na bazie modelu  $\beta$ -krystobalitu,<sup>114</sup> (Rys. 6 A) który często jest stosowany w celu symulacji powierzchni amorficznej krzemionki.<sup>20,35,98,115–119</sup> Rozmiar użytych modeli umożliwia efektywne obliczenia wielu złożonych ścieżek reakcji. Ponadto, zastosowano również uproszczone i odpowiednio zmodyfikowane modele klasterowe układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  uzyskane w poprzedniej pracy [D2] Rys. 6 B). Obliczenia wykonano w programie Gaussian 09. Szczegółowe informacje o stosowanej metodzie obliczeniowej znajdują się w pracach [D3, D4].

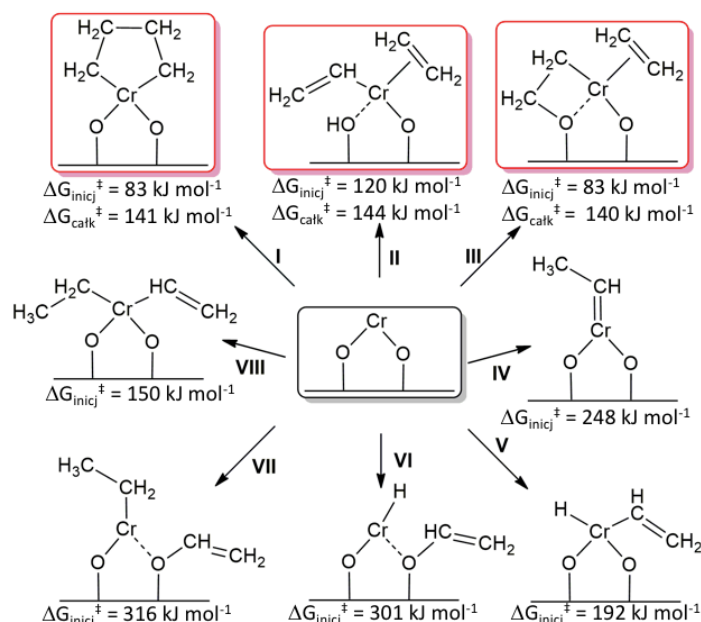


**Rys. 6** Modele izolowanych form tlenkowych Cr na powierzchni krzemionki rozpatrywane jako prekursorzy centrów aktywnych w badaniach polimeryzacji etyleny [D3].

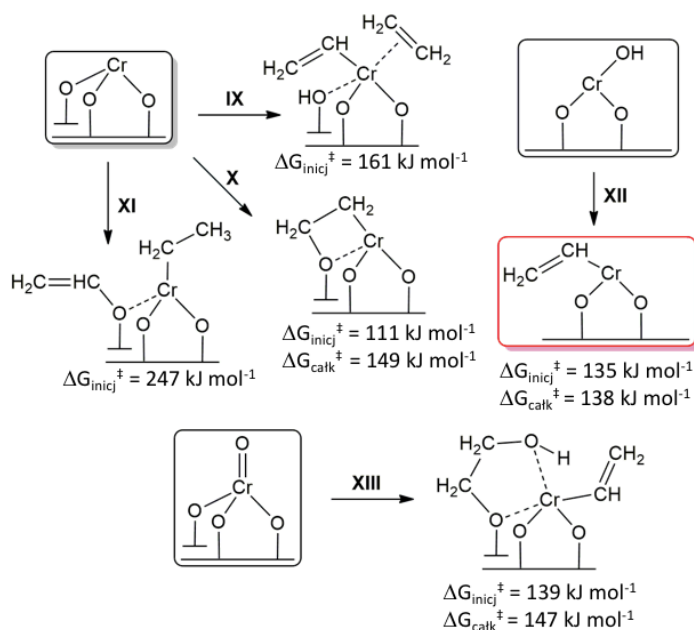
Jak wspomniałem we wstępie, forma Cr(II) dominuje na powierzchni wstępnie zredukowanego katalizatora, stąd była ona często postulowana jako prekursor centrum aktywnego. Moim punktem wyjścia w badaniu mechanizmu polimeryzacji było zatem zweryfikowanie licznych mechanizmów z udziałem Cr(II), które dotychczas pojawiały się w literaturze. Dzięki temu możliwe było ich bezpośrednie porównanie, gdyż wszystkie zostały policzone stosując tą samą metodę obliczeniową. Na podstawie wykonanych obliczeń udało się także zaproponować nowe mechanizmy transformacji Cr(II) w formy aktywne. Otrzymane wyniki zostały sumarycznie zestawione na Rys. 7, gdzie dla wszystkich prezentowanych form  $\Delta G_{\text{inicj}}^\ddagger$  oznacza barierę aktywacji związaną z powstawaniem danej formy aktywnej (reakcja inicjacji). Dla najmniejszych wartości  $\Delta G_{\text{inicj}}^\ddagger$ , pokazano również efektywne bariery aktywacji  $\Delta G_{\text{całk}}^\ddagger$  związane z całą ścieżką reakcji, które oprócz etapu inicjacji uwzględnia również etap propagacji.

Analiza otrzymanych danych [D4] wskazuje, że w wielu przypadkach (Rys. 7, IV–VIII) wyznaczona bariera aktywacji etapu inicjacji jest zbyt wysoka, by postulowana reakcja mogła tłumaczyć powstawanie centrów aktywnych. Jedynie w przypadku ścieżek I–III bariery inicjacji są relatywnie niskie. Na szczególną uwagę zasługuje reakcja prowadząca do kompleksu chromacyklopentanowego (Rys. 7 I) oraz do oksachromacyklobutanowego (Rys. 7 III). W tym przypadku obie reakcje zachodzą z taką samą barierą inicjacji równa  $83\text{ kJ mol}^{-1}$ , niemniej,

reakcja I wymaga zmiany multipletowości. Alternatywna ścieżka II, generująca formę (HO)Cr(II)-CH=CH<sub>2</sub>, jest mniej preferowana termodynamicznie oraz kinetycznie. Rozpatrując jednocześnie inicjację i propagację, wszystkie trzy ścieżki (I-III) przewidują podobną efektywną barierę aktywacji. Jednak tylko w przypadku mechanizmu oksachromacyklicznego (III) propagacja jest bardziej korzystna kinetycznie w porównaniu do terminacji. Pełna analiza wszystkich ścieżek reakcji jest zamieszczona w pracy [D4].



**Rys. 7** Wyznaczone wartości barier aktywacji związane z powstawaniem danej formy aktywnej (reakcja inicjacji,  $\Delta G_{\text{inicj}}^{\ddagger}$ , T = 373 K) przy uwzględnieniu Cr(II) jako prekursora centrum aktywnego. Dla najniższych wartości  $\Delta G_{\text{inicj}}^{\ddagger}$  pokazano dodatkowo efektywne bariery aktywacji ( $\Delta G_{\text{całk}}^{\ddagger}$ , T = 373 K) związane z całą ścieżką reakcji, które oprócz etapu inicjacji uwzględniają również etap propagacji.



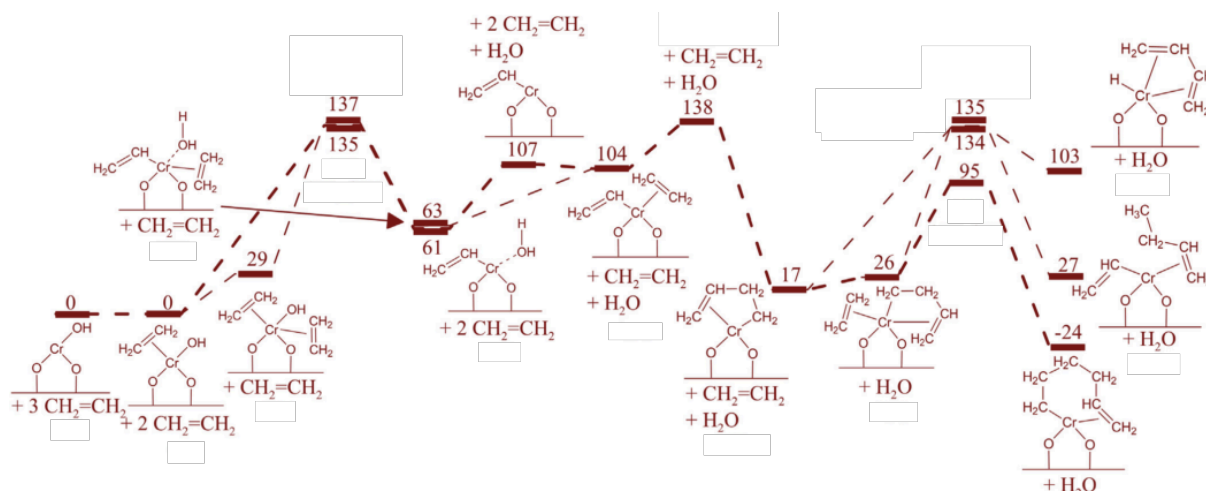
**Rys. 8** Wyznaczone wartości barier aktywacji związane z powstawaniem danej formy aktywnej (reakcja inicjacji,  $\Delta G_{\text{inicj}}^{\ddagger}$ , T = 373 K) przy uwzględnieniu Cr(III) oraz Cr(V) jako prekursorów centrów aktywnych. Dla najniższych wartości  $\Delta G_{\text{inicj}}^{\ddagger}$  pokazano dodatkowo efektywne bariery aktywacji ( $\Delta G_{\text{całk}}^{\ddagger}$ , T = 373 K) związane z całą ścieżką reakcji, które oprócz etapu inicjacji uwzględniają również etap propagacji.



Formy Cr(III) również są obecne na powierzchni badanego katalizatora i były one ostatnio rozważane w innych pracach<sup>64,81,82,84</sup> jako potencjalne prekursory centrów aktywnych. Wszystkie analizowane przeze mnie mechanizmy inicjacji (Rys. 8 IX-XI), przewidują wyższe bariery aktywacji niż w przypadku analogicznych mechanizmów dla form Cr(II). Gdy zastosuje się bardziej zaawansowane modele amorficznej krzemionki bariera aktywacji może być znacząco obniżona. Podobny wniosek został ostatnio wyciągnięty w innej pracy teoretycznej.<sup>84</sup>

Z racji tego, że niewielkie ilości form Cr(V) są wykrywane przy zastosowaniu technik XPS<sup>120</sup> oraz EPR,<sup>8,11,37-40</sup> przeanalizowałem również ich potencjalną reaktywność względem etylenu (Rys. 8 XIII). Pomimo tego, że całkowita bariera aktywacji jest porównywalna jak w przypadku form Cr(III) to w zaproponowanym mechanizmie dochodzi do powstania nowego centrum aktywnego podczas etapu terminacji łańcucha polimerowego, przez co nie ma potrzeby ponownej inicjacji.

Najkorzystniejsze wyniki uzyskałem dla hydroksylowej formy Cr(III), tj. Cr(III)-OH (Rys. 8 XII). Mechanizm polimeryzacji zaproponowany w oparciu o tę formę przewiduje najniższą barierę aktywacji w porównaniu do innych analizowanych mechanizmów, dotychczas postulowanych w literaturze. W szczególności, struktura Cr(III)-OH powinna być aktywniejsza od Cr(III) (Rys. 8 IX-XI) [D3, D4].

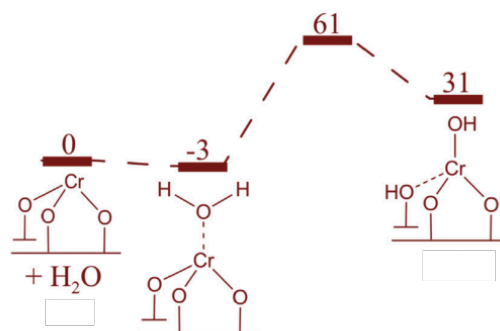


**Rys. 9** Profil energii Gibbsa ( $\Delta G$ , kJ mol<sup>-1</sup>) w  $T = 373$  K dla mechanizmu polimeryzacji etylenu uwzględniającego formę Cr(III)-OH jako prekursor centrum aktywnego. Grubsza linia wskazuje bardziej preferowaną ścieżkę. Stan podstawowy wszystkich kompleksów to kwartet [D4].

W pierwszym etapie zaproponowanego mechanizmu (Rys. 9) dochodzi do powstania formy Cr(III)-CH=CH<sub>2</sub> na drodze transferu protonu z etylenu do grupy hydroksylowej. Powstała forma jest właściwym centrum aktywnym. Wsparcie eksperymentalne [D3] dla istnienia takiego centrum uzyskałem współpracując z zespołem wybitnego eksperymentalisty w zakresie katalizy heterogenicznej – Israelem E. Wachsem (*Lehigh University*). Istnieją również inne ścieżki reakcji prowadzące do centrum Cr(III)-CH=CH<sub>2</sub>, niemniej mechanizm zaproponowany na Rys. 9 przewiduje najniższą barierę aktywacji spośród wszystkich analizowanych. W kolejnym etapie, po desorpcji cząsteczki H<sub>2</sub>O będącej produktem reakcji, zachodzi adsorpcja kolejnej cząsteczki etylenu. Dalsze etapy propagacji przebiegają zgodnie z klasycznym mechanizmem typu Cossee-Arlman<sup>121</sup> poprzez insercję etylenu pomiędzy wiązanie  $\sigma$  Cr-C. Na uwagę zasługuje to, że w postulowanym mechanizmie kinetycznie bardziej uprzywilejowana jest reakcja propagacji niż terminacji, stąd wzrost łańcucha polimerowego jest preferowany. Niemniej, nawet jeżeli dochodzi do terminacji na skutek oddziaływania etylenu z alkilowym centrum Cr, to w efekcie powstaje nowe centrum aktywne Cr(III)-CH=CH<sub>2</sub>, które łatwo katalizuje dalszą polimeryzację. W związku z tym, opisany tu mechanizm wydaje się być najlepszą propozycją wytłumaczenia polimeryzacji etylenu na

katalizatorze Phillipsa spośród analizowanych w tej pracy. Składa się na to szereg czynników: bariera inicjacji oraz propagacji jest najbardziej korzystna w porównaniu do innych badanych ścieżek reakcji, propagacja jest zdecydowanie bardziej preferowana względem terminacji oraz podczas terminacji dochodzi do odtworzenia centrum aktywnego.

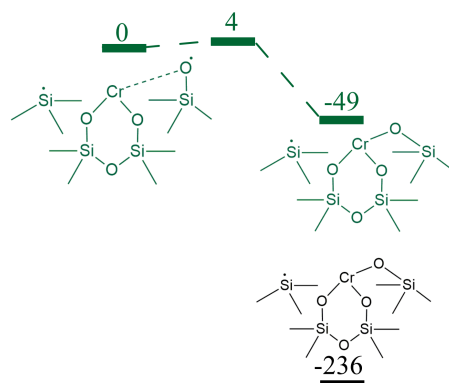
Z mechanizmem tym związany jest jednak problem braku dowodów eksperymentalnych wskazujących na istnienie formy Cr(III)-OH oraz wyjaśnienia sposobu powstawania takiej struktury. We wcześniejszej pracy pokazano [D2], że takie formy mogą powstawać na skutek redukcji dimerycznych form Cr i późniejszej hydratacji. Inna możliwość to hydratacja monomerycznych form Cr(III) (Rys. 10). Zakładając nawet bardzo niskie ciśnienie cząstkowe wody ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-5}$  atm) oraz typową temperaturę procesu polimeryzacji ( $T = 373$  K) reakcja ta wymaga pokonania niewielkiej bariery aktywacji ( $\Delta G^\ddagger = 64$  kJ mol<sup>-1</sup>). Woda może m.in. powstawać ubocznie podczas redukcji katalizatora Phillipsa w obecności etylenu.<sup>56</sup>



**Rys. 10** Energia Gibbsa ( $\Delta G$ , kJ mol<sup>-1</sup>) w  $T = 373$  K oraz przy  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$  atm dla hydratacji formy Cr(III). Stan podstawowy wszystkich kompleksów to kwartet [D4].

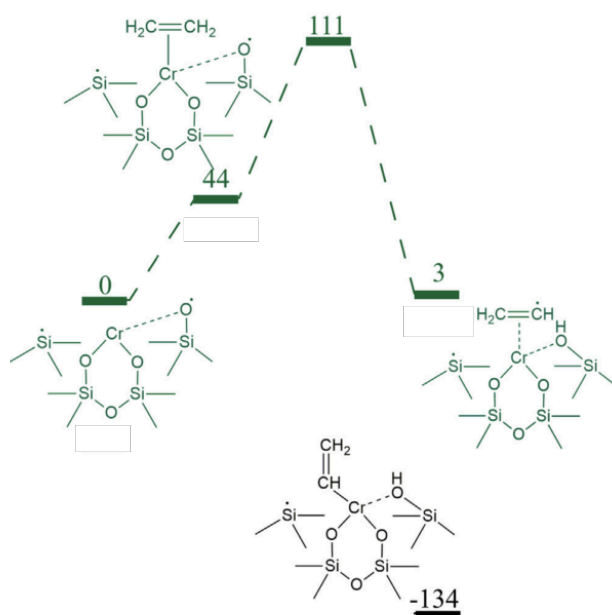
Warto w tym miejscu wspomnieć, że zaproponowany mechanizm inicjacji (Rys. 9) przewiduje powstawanie ubocznie tylko jednej cząsteczki H<sub>2</sub>O na samym początku procesu. Powstała cząsteczka H<sub>2</sub>O mogłaby następnie reagować z utworzeniem nowego centrum Cr(III)-OH (np. jak na Rys. 10). W związku z tym, liczba prekursorów centrów aktywnych mogłaby zwiększać się przy nawet bardzo małej zawartości H<sub>2</sub>O. Zbyt duże ciśnienie cząstkowe wody doprowadziłoby do dezaktywacji katalizatora, ze względu na hydrolizę wiązań Cr-O-Si [D2].

Chociaż wiadomo, że formy Cr(III) istnieją w bardzo niewielkich ilościach na powierzchni katalizatora CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> po przeprowadzeniu wysokotemperaturowej kalcynacji,<sup>17,23</sup> to trudno wytłumaczyć, jak mogą one powstawać z początkowych form monomerycznych Cr(VI) na drodze redukcji z zastosowaniem dwuelektronowych reduktorów, takich jak CO, H<sub>2</sub> [D2] lub CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> [D5]. Z drugiej strony wiadomo, że w strukturze powierzchni amorficznej krzemionki obecne są defekty, w szczególności po przeprowadzeniu wysokotemperaturowej kalcynacji.<sup>27,122–128</sup> Nie można stąd jednoznacznie wykluczyć roli defektów powierzchniowych w generowaniu centrów aktywnych lub ich prekursorów. Co więcej, badania eksperymentalne pokazują, że wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji rośnie aktywność katalityczna.<sup>17,23</sup> Może być to związane z większą liczbą defektów powierzchniowych, których powstawanie jest bardziej prawdopodobne w wysokich temperaturach. Biorąc powyższe pod uwagę, w pracy [D4] zaproponowano, że defekty w postaci  $\equiv\text{SiO}^\bullet$  oraz  $\equiv\text{Si}^\bullet$ , mogą odgrywać rolę w przekształceniu Cr(II) do Cr(III) (Rys. 11). Obecność tego typu defektów była postulowana w pracach eksperymentalnych.<sup>122,124,125,128–130</sup> Mogą one powstawać na skutek dehydroksylacji krzemionki zachodzącej w wysokich temperaturach.<sup>124,128–130</sup> Model klasterowy formy Cr(II) sąsiadującej z defektem powierzchniowym otrzymano na bazie modelu periodycznego Cr(VI).<sup>33</sup> W tym ostatnim, podczas optymalizacji geometrii doszło do spontanicznego wytworzenia takiego defektu.



**Rys. 11** Energia Gibbsa ( $\Delta G$ , kJ mol<sup>-1</sup>) w T = 373 K otrzymywania Cr(III) z Cr(II) i sąsiedniego defektu powierzchniowego. Kolorem zielonym i czarnym oznaczono odpowiednio ścieżkę septetową oraz kwintetową [D4].

Otrzymane wyniki wskazują, że Cr(II) bardzo łatwo reaguje z sąsiadującym defektem powierzchniowym ( $\Delta G^\ddagger = 4$  kJ mol<sup>-1</sup>), w skutek czego generowana jest forma Cr(III). Uwzględniając zmianę multipletowości, całkowita energia Gibbsa reakcji wynosi -236 kJ mol<sup>-1</sup>. Na tej podstawie można przynajmniej częściowo wytłumaczyć mechanizm generowania Cr(III) z Cr(II).

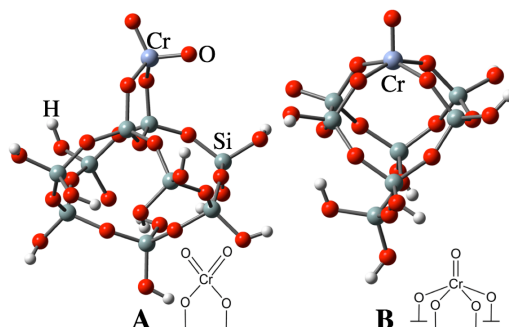


**Rys. 12** Energia Gibbsa ( $\Delta G$ , kJ mol<sup>-1</sup>) w T = 373 K otrzymywania Cr(III)-CH=CH<sub>2</sub> na drodze dysocjacyjnej adsorpcji etylenu na Cr(II) i sąsiednim defekcie powierzchniowym. Kolorem zielonym i czarnym oznaczono odpowiednio ścieżkę septetową oraz kwintetową [D4].

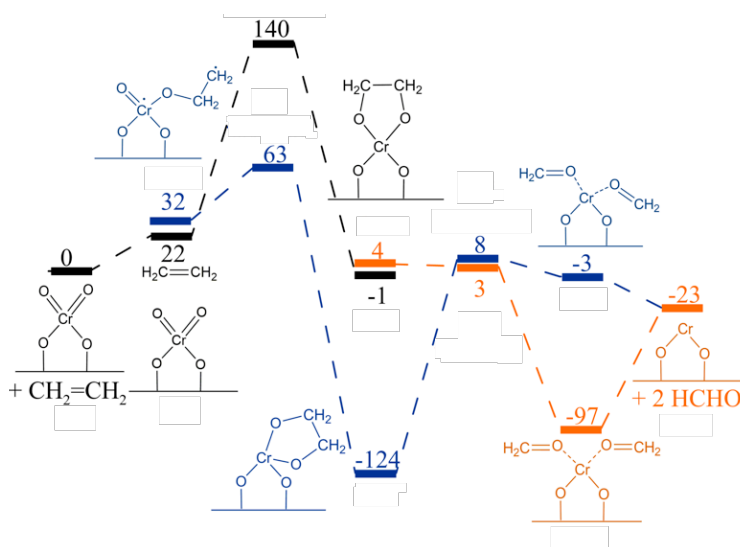
Dysocjacyjna adsorpcja etylenu na monomerycznym centrum Cr(II) sąsiadującym z centrum  $\equiv\text{SiO}^\bullet$  jest kolejną reakcją, w której defekty powierzchniowe mogą odgrywać rolę (Rys. 12). W pierwszym etapie zaproponowanego mechanizmu dochodzi do przeniesienia protonu z etylenu na  $\equiv\text{SiO}^\bullet$ , w efekcie czego powstaje nowa grupa silanolowa oraz centrum Cr(III)-CH=CH<sub>2</sub>. Bariera aktywacji związana z tą transformacją jest relatywnie niska ( $\Delta G^\ddagger = 111$  kJ mol<sup>-1</sup>). Mechanizm ten może być alternatywną ścieżką, inną niż przedstawiona na Rys. 9, prowadzącą do struktury Cr(III)-CH=CH<sub>2</sub> wykrywanej eksperymentalnie [D3]. Podobny mechanizm może dodatkowo tłumaczyć powstawanie Cr(III)-OH, jeżeli zajdzie dysocjacyjna adsorpcja H<sub>2</sub>O na monomerycznym centrum Cr(II) w sąsiedztwie  $\equiv\text{SiO}^\bullet$ .

### 6.3. Badanie mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa [D5]

W tej części pracy głównym celem było poznanie mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa etylenem wraz z uwzględnieniem następczych transformacji ubocznych produktów tlenowych. Zastosowano tu taką samą metodologię jak w przypadku badania mechanizmu polimeryzacji etylenu. Dzięki temu wyniki otrzymane w obu przypadkach mogą być bezpośrednio porównane. Ponadto, obliczono ścieżkę reakcji redukcji form Cr(VI) i Cr(IV) w obecności CO. Modele form powierzchniowych Cr(VI), stosowanych w tej części badań [D5] zostały zaprezentowane na Rys. 13. Są one analogiczne do tych na bazie struktury  $\beta$ -krystobalitu, które zostały opracowane i zastosowane w pracach [D3, D4].



**Rys. 13** Modele izolowanych form tlenowych Cr(VI) na powierzchni krzemionki stosowane w badaniach mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa: (A) model formy diokso, (B) model formy monookso [D5].



**Rys. 14** Energia Gibbsa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) w  $T = 373 \text{ K}$  dla redukcji formy diokso Cr(VI) etylenem do Cr(II) oraz dwóch cząsteczek HCHO. Kolorem czarnym, niebieskim i pomarańczowym oznaczono odpowiednio ścieżkę singletową, trypletową oraz kwintetową [D5].

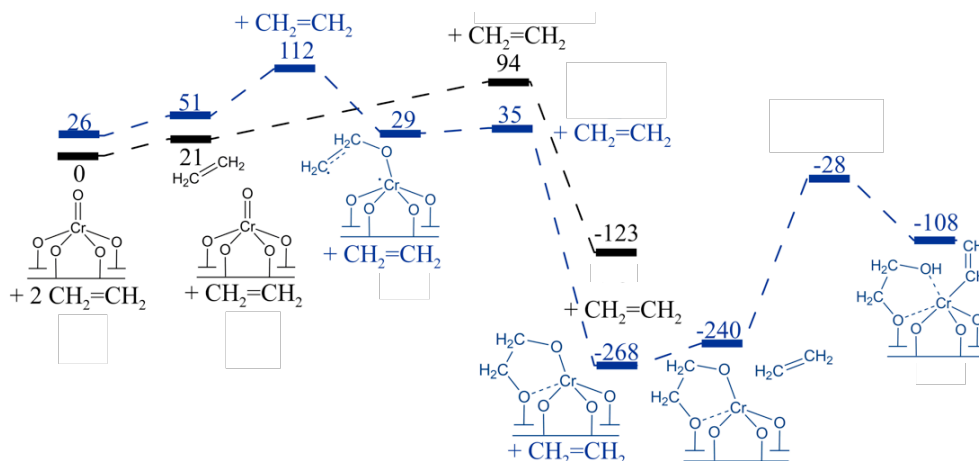
Otrzymane wyniki wskazują [D5], że najkorzystniejszą z termodynamicznego i kinetycznego punktu widzenia ścieżką redukcji katalizatora Phillipsa jest ta zamieszczona na Rys. 14. Mechanizm ten, w formie uproszczonej, został po raz pierwszy zaproponowany przez Bakera i Carricka<sup>53</sup> na podstawie analizy danych doświadczalnych. Jak do tej pory, tylko w jednej pracy teoretycznej<sup>102</sup> był on analizowany, przy czym autorzy wyznaczyli jedynie całkowity efekt energetyczny przekształcania Cr(VI) w Cr(II) zakładając, że produktem utleniania etylenu jest formaldehyd.

W pierwszym etapie postulowanego mechanizmu (Rys. 14) zachodzi reduktywne sprzężanie etylenu z ligandami okso formy diokso Cr(VI), co prowadzi do pośredniej formy cyklicznej Cr(IV). Preferowanym stanem spinowym na tym etapie jest stan trypletowy, a proces jest dwustopniowy (pierwszy stopień, czyli tworzenie jednego wiązania O-C to ścieżka monotoniczna) i zachodzi z niską barierą aktywacji ( $\Delta G^\ddagger = 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). W przypadku jednostopniowej ścieżki singletowej bariera ta jest ponad dwa razy większa ( $\Delta G^\ddagger = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). W związku z tym, jednoetapowa transformacja zaproponowana przez Bakera i Carricka jest dużo mniej prawdopodobna.

W kolejnym etapie postulowanego mechanizmu zachodzi reduktywny rozkład kompleksu dioksachromacyklicznego Cr(IV) z wytworzeniem dwóch cząsteczek HCHO oraz Cr(II). Na tym etapie ponownie dochodzi do zmiany multipletowości. Efektywna bariera aktywacji wynosi  $\Delta G^\ddagger = 127 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Rys. 14), co jest wartością nieco niższą w porównaniu do bariery aktywacji dla najkorzystniejszego mechanizmu polimeryzacji etylenu [D3, D4].

Desorpcja formaldehydu z powierzchni nie jest uprzywilejowana termodynamicznie w warunkach  $p_{\text{HCHO}} = 1 \text{ atm}$  oraz  $T = 373 \text{ K}$  ( $\Delta G = 74 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Otrzymane wyniki są jakościowo zgodne z pracą Zhonga i współpracowników.<sup>63</sup> Dla niskiego ciśnienia cząstkowego HCHO, spodziewanego w warunkach procesu, reakcja ta staje się bardziej preferowana. Dla przykładu, dla  $p_{\text{HCHO}} = 10^{-5}$  oraz  $10^{-7} \text{ atm}$ , odpowiednio  $\Delta G = 46$  oraz  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wartości te są porównywalne z wartością  $\Delta G$  desorpcji etylenu z Cr(II) ( $34 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [D4]. W związku z tym, przy dużym nadmiarze etylenu, spodziewanym w warunkach reakcji, możliwa jest wymiana HCHO na etylen.

Inne warianty redukcji formy diokso Cr(VI), w których w inny sposób dochodzi do wytworzenia wiązania Cr-O lub Cr-C oraz generowane są inne produkty małowczątkowe (aldehyd octowy, tlenek etylenu) są mniej preferowane kinetycznie. Szczegółowe informacje o tych ścieżkach znajdują się w pracy [D5].



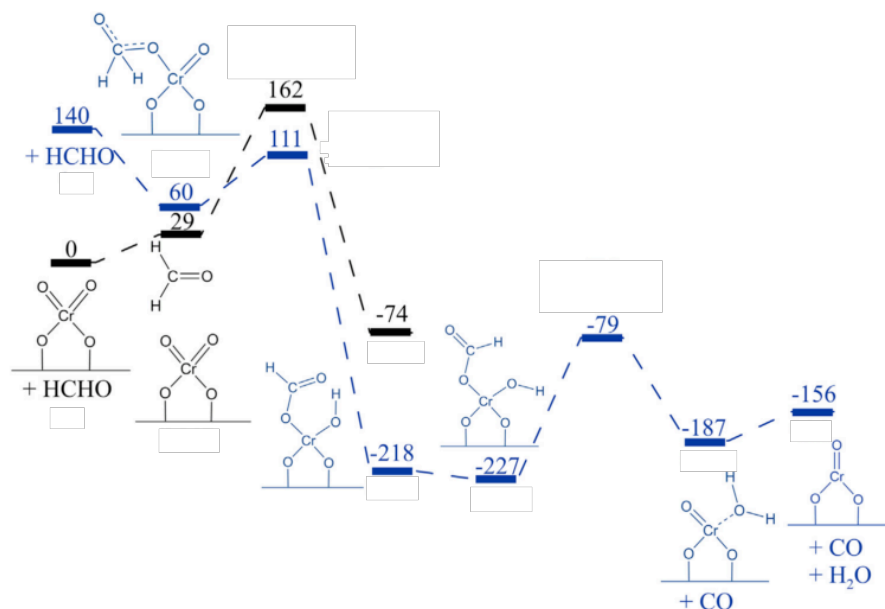
**Rys. 15** Energia Gibbsa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) w  $T = 373 \text{ K}$  dla redukcji formy monookso Cr(VI) etylenem i dalszej aktywacji do formy winylowej Cr(IV). Kolorem czarnym i niebieskim oznaczono odpowiednio ścieżkę singletową oraz trypletową [D5].

Ponieważ badania eksperymentalnie sugerują, że forma monookso Cr(VI) (Rys. 13 B) może istnieć w mniejszości na powierzchni badanego katalizatora,<sup>27–29</sup> postanowiłem przeanalizować jej potencjalną reaktywność względem etylenu (Rys. 15). Pomimo tego, że pierwszy etap reakcji pomiędzy etylenem a formą monookso Cr(VI) jest kinetycznie możliwy, generuje on bardzo stabilną strukturę cykliczną, która jest nieaktywna w dalszych potencjalnych przekształceniach (Rys. 15). Z drugiej strony, redukcja formy diokso Cr(VI), chociaż nieco mniej korzystna z kinetycznego i termodynamicznego punktu widzenia (Rys. 14) w porównaniu do pierwszego etapu mechanizmu przedstawionego na Rys. 15, generuje formę Cr(II) często postulowaną w literaturze jako prekursor centrów aktywnych polimeryzacji



etylenu. Otrzymane wyniki mogą wyjaśnić dane eksperymentalne [D3], które wskazują, że forma diokso Cr(VI) szybciej ulega redukcji i aktywacji w porównaniu do formy monookso Cr(VI).

Z racji tego, że nie ma bezpośrednich eksperymentalnych dowodów na obecność HCHO w fazie gazowej po redukcji katalizatora Phillipsa etylenem, ulega on prawdopodobnie dalszym przekształceniom. Możliwą ścieżką reakcji może być utlenianie formaldehydu na centrum diokso Cr(VI), co zostało pokazane na Rys. 16. W pierwszym etapie proponowanego mechanizmu dochodzi do przeniesienia protonu z formaldehydu na ligand okso formy diokso Cr(VI) oraz wytworzenie wiązania C-O z udziałem drugiego ligandu okso. W drugim etapie zachodzi jednoczesne przeniesienie kolejnego protonu na nowo powstałą grupę hydroksylową oraz zerwanie wiązania C-O, w efekcie czego powstaje forma monookso Cr(IV), cząsteczka H<sub>2</sub>O oraz cząsteczka CO. Tlenek węgla(II) może następnie zostać utleniony do CO<sub>2</sub> na centrum Cr(VI) lub Cr(IV), co również zostało zaprezentowane w pracy [D5]. Tlenek węgla(IV) został wykryty w badaniach eksperymentalnych jako produkt redukcji katalizatora CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> etylenem w wyższych temperaturach.<sup>56</sup> [D3] W związku z tym, zaproponowana kaskada reakcji tworzenia HCHO (Rys. 15) i następnie jego utleniania (Rys. 16) może przynajmniej częściowo tłumaczyć obserwacje eksperymentalne.

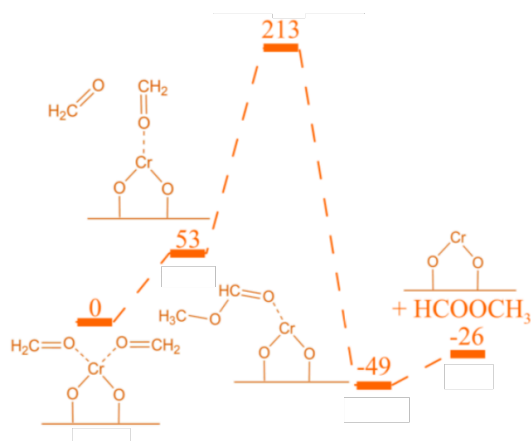


**Rys. 16** Energia Gibbsa (kJ mol<sup>-1</sup>) w T = 373 K dla utleniania formaldehydu na centrum diokso Cr(VI). Kolorem czarnym i niebieskim oznaczono odpowiednio ścieżkę singletową oraz trypletową [D5].

W najnowszych pracach Barzan i współpracownicy<sup>57,58</sup> zaproponowali, że aldehydy powstałe podczas redukcji układu Cr(VI)/SiO<sub>2</sub> olefinami ulegają dalszym przekształceniom do estrów. Te produkty tlenowe pozostają silnie zaadsorbowane na powierzchni katalizatora, co wpływa na jego aktywność w polimeryzacji etylenu. W związku z tym, jeżeli HCHO powstaje podczas redukcji katalizatora Phillipsa etylenem, to może ulec on dalszym przekształceniom do mrówczanu metylu. To skłoniło mnie do zbadania tej możliwości z teoretycznego punktu widzenia.

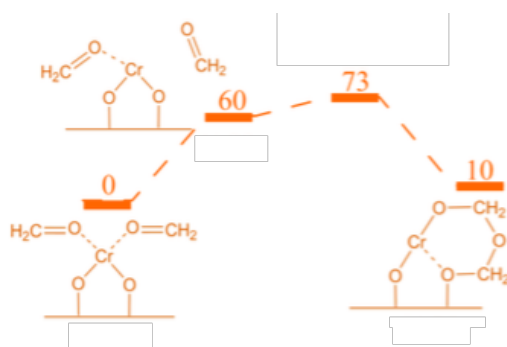
Najkorzystniejszy mechanizm został zaprezentowany na Rys. 17. W tym jednoetapowym przekształceniu dwóch zaadsorbowanych cząsteczek HCHO na centrum Cr(II) dochodzi do jednoczesnego przeniesienia wodoru oraz wytworzenia wiązania C-O. W mechanizmie tym, w przeciwieństwie do innych badanych ścieżek [D5], stan kwintetowy jest stanem podstawowym dla wszystkich reagentów (Rys. 17). Niemniej, bariera aktywacji związana z tą transformacją jest bardzo wysoka ( $\Delta G^\ddagger = 213$  kJ mol<sup>-1</sup>), co raczej wyklucza powstawania

mrówczanu metylu zgodnie z tym mechanizmem w warunkach w jakich prowadzony jest proces polimeryzacji etylenu (ok. 373 K)



**Rys. 17** Profil energii Gibbsa (kJ mol<sup>-1</sup>) w T = 373 K dla jednoetapowego przekształcenia formaldehydu do mrówczanu metylu (ścieżka kwintetowa) [D5].

Inny interesujący mechanizm związany z transformacją HCHO z udziałem Cr(II) został zaprezentowany na Rys. 18. Insercja dwóch cząsteczek HCHO pomiędzy wiązanie Cr-OSi generuje dioksometylenową formę cykliczną. Tego typu struktury były wykrywane eksperymentalnie na powierzchni różnych tlenków podczas adsorpcji HCHO.<sup>56,131</sup>



**Rys. 18** Energia Gibbsa (kJ mol<sup>-1</sup>) w T = 373 K dla mechanizmu powstawania formy dioksametylenowej z Cr(II) oraz dwóch cząsteczek HCHO (ścieżka kwintetowa) [D5].

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że pierwszym ubocznym, tlenowym produktem redukcji katalizatora Phillipsa etylenem jest formaldehyd. Jego dalsze utlenianie do CO/CO<sub>2</sub> oraz H<sub>2</sub>O jest możliwe i, na co warto zwrócić szczególną uwagę, może być bardziej uprzywilejowane kinetycznie niż przekształcenie do estru. Wyniki te są zgodne z badaniami eksperymentalnymi [D3], w których wykryto jedynie CO<sub>2</sub> jako produkt utleniania etylenu w wyższych temperaturach.

W niedawnej pracy Barzan i współpracownicy<sup>58</sup> badali tlenowe produkty powstałe podczas redukcji katalizatora Phillipsa etylenem. Obserwowane pasma IR przypisane zostały zaadsorbowanym estrom, w szczególności mrówczanowi metylu. Jednak w oparciu o analizę obliczonych częstości drgań oscylacyjnych różnych organicznych form powierzchniowych [D5], które zlokalizowałem na badanych ścieżkach reakcji, można zaproponować, że różne ugrupowania mają wkład w drgania obserwowane eksperymentalnie. Wydaje się to być prawdopodobne, biorąc pod uwagę złożony proces redukcji katalizatora Phillipsa etylenem.

## 7. Podsumowanie i wnioski

Cykl prac [D1-D5] składający się na moją pracę doktorską dotyczył modelowania struktury oraz badania reaktywności układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ .

Wykonane prace prowadzą do następujących wniosków:

1. Formy dimeryczne  $\text{Cr(VI)}$  są mniej stabilne od form monomerycznych, stąd te drugie powinny dominować na powierzchni katalizatora  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  [D2].
2. W przypadku form monomerycznych  $\text{Cr(VI)}$  pierwszy etap redukcji, tj.  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(IV)}$ , jest procesem silnie egzoergicznym, podczas gdy efekt egzoergiczny drugiego etapu, tj.  $\text{Cr(IV)} \rightarrow \text{Cr(II)}$ , jest mniejszy. Redukcja dimerycznych form  $\text{Cr(VI)}$  może przebiegać poprzez formy na różnym stopniu utlenienia i finalnie prowadzi do  $\text{Cr(II)}$  i  $\text{Cr(III)}$ . W obecności pary wodnej możliwa jest hydratacja niektórych form dimerycznych do monomerycznych. Woda może również utleniać  $\text{Cr(II)}$  do  $\text{Cr(III)}$  lub hydrolizować wiązania  $\text{Cr-O-Si}$  [D2].
3. W zakresie drgań rozciągających  $\text{Cr=O}$ , przypisywanych drganiom formy monookso  $\text{Cr(VI)}$  i/lub asymetrycznym drganiom rozciągającym  $\text{Cr(=O)}_2$  form diokso  $\text{Cr(VI)}$  obserwowane są również drgania rozciągające  $\text{Cr=O}$  formy monookso  $\text{Cr(IV)}$  [D2].
4. Analiza licznych mechanizmów generowania centrów aktywnych polimeryzacji etylenu wskazuje, że dla form  $\text{Cr(II)}$  najniższe bariery aktywacji są związane z powstawaniem cyklicznych kompleksów typu oksachromacyklobutan i chromacyklopentan. Inne mechanizmy uwzględniające  $\text{Cr(II)}$  są mniej prawdopodobne [D4].
5. Mechanizmy z udziałem form  $\text{Cr(III)}$  wiążą się z wyższymi barierami aktywacji, w porównaniu do analizowanych mechanizmów dla form  $\text{Cr(II)}$ . [D3, D4].
6. Mechanizm polimeryzacji zaproponowany w oparciu o formę  $\text{Cr(III)-OH}$ , do tej pory nie postulowaną w literaturze, charakteryzuje się najniższą całkowitą barierą aktywacji w porównaniu do pozostałych analizowanych ścieżek. Ponadto, etap propagacji jest bardziej preferowany kinetycznie od etapu terminacji. Co więcej, po dekoordynacji powstałego polimeru lub oligomeru odtwarzane jest nowe centrum aktywne, przez co ponowna inicjacja nie jest wymagana. W zaproponowanym mechanizmie, w pierwszym etapie dochodzi do wytworzenia struktury  $\text{Cr(III)-CH=CH}_2$ , która jest właściwym centrum aktywnym [D3, D4]. Wyniki te są zgodne z rezultatami badań eksperymentalnych [D3]. Forma  $\text{Cr(III)-OH}$  może powstawać na skutek redukcji dimerycznych form  $\text{Cr}$  i późniejszej hydratacji [D2] lub hydratacji monomerycznych form  $\text{Cr(III)}$  [D4].
7. Chociaż potencjalny mechanizm polimeryzacji zaproponowany dla formy monookso  $\text{Cr(V)}$  jest związany z wyższą efektywną barierą aktywacji niż dla formy  $\text{Cr(III)-OH}$ , to uwzględnia on generowanie nowego centrum aktywnego po dekoordynacji rosnącego łańcucha polimerowego [D4].
8. Defekty rodnikowe na powierzchni amorficznej krzemionki mogą ułatwiać powstawanie form monomerycznych  $\text{Cr(III)}$  z  $\text{Cr(II)}$  oraz generowanie centrów aktywnych polimeryzacji etylenu [D4].
9. Najbardziej korzystna z kinetycznego punktu widzenia ścieżka redukcji katalizatora Phillipsa etylenem uwzględnia reakcję pomiędzy tym ostatnim a formą diokso  $\text{Cr(VI)}$  i prowadzi do powstania  $\text{Cr(II)}$  oraz dwóch cząsteczek formaldehydu. Redukcja formy monookso  $\text{Cr(VI)}$  prowadzi do stabilnej formy  $\text{Cr(IV)}$ , nieulegającej dalszym przekształceniom [D5].
10. Formaldehyd powstały podczas redukcji katalizatora Phillipsa etylenem może zostać utleniony do wykrywanych eksperymentalnie w wyższych temperaturach  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ,



zgodnie z postulowanym w tej pracy mechanizmem. Jego przekształcenia do estru (mrówczan metylu) jest mniej preferowane kinetycznie. Formaldehyd może również ulegać reakcji z Cr(II) generując cykliczne formy dioksometylenowe oraz być zaadsorbowany na Cr(II), co dodatkowo może tłumaczyć, dlaczego nie jest on bezpośrednio wykrywany w badaniach eksperymentalnych [D5].

11. Wiele różnych form powierzchniowych powstałych podczas redukcji katalizatora CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> etylenem może mieć wkład w obserwowane eksperymentalnie pasma IR, opisane w literaturze i przypisane przez autorów zaadsorbowanemu estrowi [D5].

## 8. Literatura

- (1) Gaspar, A. B.; Brito, J. L. F.; Dieguez, L. C. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, 203, 251–266.
- (2) Hakuli, A.; Harlin, M. E.; Backman, L. B.; Krause, A. O. I. *J. Catal.* **1999**, 184, 349–356.
- (3) Pozan, G. S.; Tavman, A.; Boz, I. *Chem. Eng. J.* **2008**, 143, 180–185.
- (4) Sattler, J. J. H. B.; Ruiz-Martinez, J.; Santillan-Jimenez, E.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10613–10653.
- (5) Ramani, N. C.; Sullivan, D. L.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1998**, 176, 143–154.
- (6) Cherian, M.; Rao, M. S.; Hirt, A. M.; Wachs, I. E.; Deo, G. *J. Catal.* **2002**, 211, 482–495.
- (7) Michorczyk, P.; Ogonowski, J.; Zeńczak, K. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, 349, 1–12.
- (8) Michorczyk, P.; Pietrzyk, P.; Ogonowski, J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, 161, 56–66.
- (9) Botavina, M. A.; Martra, G.; Agafonov, Y. A.; Gaidai, N. A.; Nekrasov, N. V.; Trushin, D. V.; Coluccia, S.; Lapidus, A. L. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 347, 126–132.
- (10) Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E.; Schoonheydt, R. A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3327–3349.
- (11) Liotta, L. F.; Venezia, A. M.; Pantaleo, G.; Deganello, G.; Gruttadauria, M.; Noto, R. *Catal. Today* **2004**, 91–92, 231–236.
- (12) Somekawa, S.; Watanabe, H.; Oaki, Y.; Imai, H. *Catal. Commun.* **2015**, 72, 161–164.
- (13) Kim, D. S.; Tatibouet, J.-M.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1992**, 136, 209–221.
- (14) Kim, D. S.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1993**, 142, 166–171.
- (15) Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. *Catal. Today* **1999**, 51, 215–221.
- (16) Groppo, E.; Prestipino, C.; Cesano, F.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Thune, P.; Niemantsverdriet, J.; Zecchina, A. *J. Catal.* **2005**, 230, 98–108.
- (17) Groppo, E.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Zecchina, A. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 115–183.
- (18) McDaniel, M. P.; Collins, K. S.; Benham, E. A.; Cymbaluk, T. H. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 335, 252–261.
- (19) Demmelmaier, C. A.; White, R. E.; van Bokhoven, J. A.; Scott, S. L. *J. Catal.* **2009**, 262, 44–56.
- (20) Zhong, L.; Lee, M.-Y.; Liu, Z.; Wanglee, Y.-J.; Liu, B.; Scott, S. L. *J. Catal.* **2012**, 293, 1–12.
- (21) Gaspar, A. B.; Martins, R. L.; Schmal, M.; Dieguez, L. C. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, 169, 105–112.
- (22) Gaspar, A. B.; Dieguez, L. C. *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, 227, 241–254.
- (23) McDaniel, M. P. In *Advances in Catalysis*; 2010; Vol. 53, pp 123–606.
- (24) Jayaratne, K. C.; Cymbaluk, T. H.; Jensen, M. D. *ACS Catal.* **2018**, 8, 602–614.
- (25) Zecchina, A.; Bordiga, S.; Groppo, E. *Selective Nanocatalysts and Nanoscience: Concepts for Heterogeneous and Homogeneous Catalysis*; Wiley-VCH, 2011.
- (26) McDaniel, M. P.; Clear, K. S. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, 527, 116–126.
- (27) Lee, E. L.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14410–14425.
- (28) Lee, E. L.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6487–6498.
- (29) Chakrabarti, A.; Wachs, I. E. *Catal. Lett.* **2015**, 145, 985–994.
- (30) Moisii, C.; Deguns, E. W.; Lita, A.; Callahan, S. D.; van de Burgt, L. J.; Magana, D.; Stiegman, A. E. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3965–3975.
- (31) McDaniel, M. P. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, 542, 392–410.
- (32) Hogan, J. P.; Banks, R. L. US Patent 2 825 721, 1958.
- (33) Handzlik, J.; Gryboś, R.; Tielens, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 8138–8149.
- (34) Guesmi, H.; Tielens, F. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 994–1001.
- (35) Handzlik, J.; Kurlito, K. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 561–562, 87–91.
- (36) Cicmil, D.; Meeuwissen, J.; Vantomme, A.; Wang, J.; Ravenhorst, I. K.; van der Bij, H. E.; Muñoz-Murillo, A.; Weckhuysen, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 127, 13265–13271.

- (37) Cimino, A.; Cordischi, D.; Febbraro, S.; Gazzoli, D.; Indovina, V.; Occhiuzzi, M.; Valigi, M.; Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Ghiotti, G. *J. Mol. Catal.* **1989**, *55*, 23–33.
- (38) Beck, D. D.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **1981**, *68*, 121–131.
- (39) Ayscough, P. B.; Eden, C.; Steiner, H. *J. Catal.* **1965**, *4*, 278–190.
- (40) Weckhuysen, B. M.; De Ridder, L. M.; Grobet, P. J.; Schoonheydt, R. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 320–326.
- (41) Weckhuysen, B. M.; De Ridder, L. M.; Schoonheydt, R. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4756–4763.
- (42) Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A.; Jehng, J.-M.; Wachs, I. E.; Cho, S. J.; Ryoo, R.; Kijlstra, S.; Poels, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3245–3253.
- (43) Zecchina, A.; Groppo, E.; Damin, A.; Prestipino, C. *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *16*, 1–35.
- (44) Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. *Catal. Today* **1999**, *49*, 441–451.
- (45) Panchenko, V. N.; Zakharov, V. A.; Paukshtis, E. A. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *313*, 130–136.
- (46) Michorczyk, P.; Ogonowski, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7283–7285.
- (47) Vuurman, M. A.; Wachs, I. E.; Stufkens, D. J.; Oskam, A. *J. Mol. Catal.* **1993**, *80*, 209–227.
- (48) Wachs, I. E.; Roberts, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 5002–5017.
- (49) Dines, T. J.; Inglis, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1320–1328.
- (50) Groppo, E.; Damin, A.; Bonino, F.; Zecchina, A.; Bordiga, S.; Lamberti, C. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2019–2027.
- (51) Peek, N. M.; Jeffcoat, D. B.; Moisii, C.; van de Burgt, L.; Profeta Jr., S.; Scott, S. L.; Stiegman, A. E. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 4399–4358.
- (52) McDaniel, M. P.; Martin, S. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3289–3293.
- (53) Baker, L. M.; Carrick, W. L. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 616–618.
- (54) Liu, B.; Nakatani, H.; Terano, M. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *184*, 387–398.
- (55) Liu, B.; Nakatani, H.; Terano, M. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *201*, 189–197.
- (56) Potter, K. C.; Beckerle, C. W.; Jentoft, F. C.; Schwerdtfeger, E.; McDaniel, M. P. *J. Catal.* **2016**, *344*, 657–668.
- (57) Barzan, C.; Damin, A. A.; Budnyk, A.; Zecchina, A.; Bordiga, S.; Groppo, E. *J. Catal.* **2016**, *337*, 45–51.
- (58) Barzan, C.; Piovano, A.; Braglia, L.; Martino, G. A.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Groppo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17064–17073.
- (59) Choi, K. Y.; Tang, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2923–2927.
- (60) Choi, K. Y.; Tang, S.; Yoon, W. *J. Macromol. Theory Simul.* **2004**, *13*, 169–177.
- (61) Rebenstorf, B.; Larsson, R. *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 247–256.
- (62) Groppo, E.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Zecchina, A. *J. Catal.* **2006**, *240*, 172–181.
- (63) Zhong, L.; Liu, Z.; Cheng, R.; Tang, S.; Qiu, P.; He, X.; Terano, M.; Liu, B. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 872–881.
- (64) Fong, A.; Yuan, Y.; Ivry, S. L.; Scott, S. L.; Peters, B. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3360–3374.
- (65) Fong, A.; Peters, B.; Scott, S. L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6073–6085.
- (66) Ghiotti, G.; Garrone, E.; Zecchina, A. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 61–77.
- (67) Zielinski, P.; Dalla Lana, I. G. *J. Catal.* **1992**, *137*, 368–376.
- (68) Kantcheva, M.; Dalla Lana, I. G.; Szymura, J. A. *J. Catal.* **1995**, *154*, 329–334.
- (69) Scott, S. L.; Amor Nait Ajjou, J. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4155–4168.
- (70) Amor Nait Ajjou, J.; Scott, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8968–8976.
- (71) Espelid, Ø.; Børve, K. J. *J. Catal.* **2000**, *195*, 125–139.
- (72) Espelid, Ø.; Børve, K. J. *J. Catal.* **2002**, *205*, 366–374.
- (73) Espelid, Ø.; Børve, K. J. *J. Catal.* **2002**, *206*, 331–338.
- (74) Budnyk, A.; Damin, A.; Barzan, C.; Groppo, E.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Zecchina, A. *J. Catal.* **2013**, *308*, 319–327.
- (75) Myers, D. L.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **1985**, *92*, 260–271.
- (76) Goldsmith, B. R.; Peters, B.; Johnson, J. K.; Gates, B. C.; Scott, S. L. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7543–7557.
- (77) Fong, A.; Vandervelden, C.; Scott, S. L.; Peters, B. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1728–1733.
- (78) Myers, D. L.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **1986**, *99*, 140–148.
- (79) Conley, M. P.; Delley, M. F.; Siddiqi, G.; Lapadula, G.; Norsic, S.; Monteil, V.; Safonova, O. V.; Copéret, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1872–1876.
- (80) Delley, M. F.; Conley, M. P.; Copéret, C. *Catal. Lett.* **2014**, *144*, 805–808.
- (81) Delley, M. F.; Nuñez-Zarur, F.; Conley, M. P.; Comas-Vives, A.; Siddiqi, G.; Norsic, S.; Monteil, V.; Safonova, O. V.; Copéret, C. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 11624–11629.

- (82) Conley, M. P.; Delley, M. F.; Núñez-Zarur, F.; Comas-Vives, A.; Copéret, C. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5065–5078.
- (83) Brown, C.; Krzystek, J.; Achey, R.; Lita, A.; Fu, R.; Meulenberg, R. W.; Polinski, M.; Peek, N.; Wang, Y.; van de Burgt, L. J.; Profeta Jr., S.; Stiegman, A. E.; Scott, S. L. *ACS Catal.* **2015**, 5, 5574–5583.
- (84) Floryan, L.; Borosy, A. P.; Núñez-Zarur, F.; Comas-Vives, A.; Copéret, C. *J. Catal.* **2017**, 346, 50–56.
- (85) Brown, C.; Lita, A.; Tao, Y.; Peek, N.; Crosswhite, M.; Mileham, M. L.; Krzystek, J.; Achey, R.; Fu, R.; Bindra, J. K.; Polinski, M.; Wang, Y.; van de Burgt, L.; Jeffcoat, D.; Profeta Jr., S.; Stiegman, A. E.; Scott, S. L. *ACS Catal.* **2017**, 7, 7442–7455.
- (86) Ma, Y.; Wang, L.; Liu, Z.; Cheng, R.; Zhong, L.; Yang, Y.; He, X.; Fang, Y.; Terano, M.; Liu, B. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, 401, 1–12.
- (87) Budnyk, A.; Damin, A.; Groppo, E.; Zecchina, A.; Bordiga, S. *J. Catal.* **2015**, 324, 79–87.
- (88) Ma, Y.; Cheng, R.; Li, J.; Zhong, L.; Liu, Z.; He, X.; Liu, B. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 791, 311–321.
- (89) Zhang, J.; Qiu, P.; Liu, Z.; Liu, B.; Batrice, R. J.; Botoshansky, M.; Eisen, M. S. *ACS Catal.* **2015**, 5, 3562–3574.
- (90) Cicmil, D.; van Ravenhorst, I. K.; Meeuwissen, J.; Vantomme, A.; Weckhuysen, B. M. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 731–743.
- (91) Barzan, C.; Bordiga, S.; Groppo, E. *ACS Catal.* **2016**, 6, 2918–2922.
- (92) Cicmil, D.; Meeuwissen, J.; Vantomme, A.; Weckhuysen, B. M. *ChemCatChem* **2016**, 8, 1937–1944.
- (93) Barzan, C.; Bordiga, S.; Quadrelli, E. A.; Groppo, E. *Top. Catal.* **2016**, 59, 1732–1739.
- (94) Delley, M. F.; Praveen, C. S.; Borosy, A. P.; Núñez-Zarur, F.; Comas-Vives, A.; Copéret, C. *J. Catal.* **2017**, 354, 223–230.
- (95) Sun, Q.; Cheng, R.; Liu, Z.; He, X.; Zhao, N.; Liu, B. *ChemCatChem* **2017**, 9, 3364–3373.
- (96) Liu, Z.; Cheng, R.; He, X.; Wu, X.; Liu, B. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 7538–7549.
- (97) Cheng, Z.; Lo, C. S. *ACS Catal.* **2012**, 2, 341–349.
- (98) Handzlik, J.; Ogonowski, J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 5571–5584.
- (99) Neyman, K. M.; Illas, F. *Catal. Today* **2005**, 105, 2–16.
- (100) Tielens, F.; Gervais, C.; Lambert, J. F.; Mauri, F.; Costa, D. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3336–3344.
- (101) Gierada, M.; Petit, I.; Handzlik, J.; Tielens, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 32962–32972.
- (102) Liu, B.; Fang, Y.; Xia, W.; Terano, M. *Kinet. Catal.* **2006**, 47, 234–240.
- (103) Perdew, J.; Chevary, J.; Vosko, S.; Jackson, K.; Pederson, M.; Singh, D.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1993**, 46, 6671–8867.
- (104) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- (105) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
- (106) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558–561.
- (107) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15–50.
- (108) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169–11186.
- (109) Gianolio, D.; Groppo, E.; Vitillo, J. G.; Damin, A.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Lamberti, C. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 976–978.
- (110) Groppo, E.; Damin, A.; Arean, C. O.; Zecchina, A. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11110–11114.
- (111) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- (112) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104–154123.
- (113) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.
- (114) Wright, A. F.; Leadbetter, A. J. *Philos. Mag.* **1975**, 31, 1391–1401.
- (115) Mortensen, J. J.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2901–2907.
- (116) Ceresoli, D.; Bernasconi, M.; Iarlari, S.; Parrinello, M.; Tosatti, E. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 3887–

- 3890.
- (117) Solans-Monfort, X.; Filhol, J.-S.; Copéret, C.; Eisenstein, O. *New J. Chem.* **2006**, 30, 842–850.
- (118) Mian, S. A.; Saha, L. C.; Jang, J.; Wang, L.; Gao, X.; Nagase, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 20793–20800.
- (119) Handzlik, J. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 469, 140–144.
- (120) Liu, B.; Šindelář, P.; Fang, Y.; Hasebe, K.; Terano, M. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, 238, 142–150.
- (121) Arlman, E.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 99–104.
- (122) Rimola, A.; Costa, D.; Sodupe, M.; Lambert, J. F.; Ugliengo, P. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 4216–4313.
- (123) Gao, X.; Bare, S. R.; Fierro, J. L. G.; Banares, M. A.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5653–5666.
- (124) Inaki, Y.; Yoshida, H.; Yoshida, T.; Hattori, T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9098–9106.
- (125) Antonietti, J. M.; Michalski, M.; Heiz, U.; Jones, H.; Lim, K. H.; Rösch, N.; Vitto, A. Del; Pacchioni, G. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 213402.
- (126) Giordano, L.; Sushko, P. V.; Pacchioni, G.; Shluger, A. L. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 136801.
- (127) Musso, F.; Ugliengo, P.; Solans-Monfort, X.; Sodupe, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 16430–16438.
- (128) Zelenák, V.; Zelenáková, A.; Kováč, J. *Colloids and Surfaces A*: **2010**, 357, 97–104.
- (129) Glinka, Y. D.; Jaroniec, C. P.; Jaroniec, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 201, 210–219.
- (130) Glinka, Y. D.; Lin, S.-H.; Hwang, L.-P.; Chen, Y.-T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8652–8663.
- (131) Busca, G.; Lamotte, J.; Lavalley, J.-C.; Lorenzelli, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5197–5202.

## 9. Wykaz dorobku naukowego

### Doświadczenie naukowe i zawodowe:

IV 2018	<b>UPMC Sorbonne Université</b> Wizyta naukowa, Paryż, Francja.
I – IV 2018	<b>Vrije Universiteit Brussel</b> , Staż naukowy, Bruksela, Belgia.
XI – XII 2015	<b>Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris,</b> <b>UPMC, Collège de France</b> , Staż naukowy, Paryż, Francja.
X 2013 - II 2015	<b>Centrum Pedagogiki i Psychologii Politechniki Krakowskiej</b> , Kurs Pedagogiczny, Kraków, Polska
X - XII 2014	<b>XI Liceum Ogólnokształcące im. Marii Dąbrowskiej w</b> <b>Krakowie</b> , Praktyka Pedagogiczna, Kraków, Polska
IX 2013	<b>Московский государственный университет</b> , Staż naukowy, Moskwa, Rosja.

### Projekty badawcze:

3. **Kierownik projektu** NCN PRELUDIUM 10 nr UMO-2015/19/N/ST4/00007 „Od prekursora tlenkowego do centrum aktywnego – teoretyczne badania mechanizmu polimeryzacji etylenu na katalizatorze Phillipsa” (18 VII 2016 – 17 VII 2018).
2. **Wykonawca projektu** NCN OPUS 10 nr UMO-2015/19/B/ST4/01836 „Nowe uporządkowane nanoporowate katalizatory dla procesu metatezy olefin - struktura form powierzchniowych oraz mechanizm reakcji w ujęciu eksperymentalnym i teoretycznym” (22 VII 2016 – 21 VII 2019).
1. **Kierownik tematu** C-2/294/2016/DS-M „Badanie mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa” (21 IV – 8 XII 2016).

### **Publikacje (inne niż wymienione w rozdziale 5)**

4. **M. Gierada**, I. Petit, J. Handzlik, F. Tielens, *Hydration in silica based mesoporous materials: a DFT model* **Phys. Chem. Chem. Phys.** 18 (2016) 32962-32972, <http://dx.doi.org/10.1039/c6cp05460a> (IF = 4.449)
3. P.J. Jodłowski, R.J. Jędrzejczyk, D.K. Chlebda, **M. Gierada**, J. Łojewska, *In situ spectroscopic studies of methane catalytic combustion over Co, Ce, and Pd mixed oxides deposited on a steel surface*, **J. Catal.** 350 (2017) 1-12, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.03.022> (IF = 7.354)
2. **M. Gierada**, I. Czeluśniak, J. Handzlik, *Terminal-Alkyne-Induced Decomposition of a Phosphine-Free Ruthenium Alkylidene Catalyst*, **ChemCatChem** 9 (2017) 2284-2291 <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201601647> (IF = 4.724)
1. I. Czeluśniak, J. Handzlik, **M. Gierada**, T. Szymańska-Buzar *Catalytic transformation of phenylacetylene mediated by phosphine-free ruthenium alkylidene complexes* **J. Organom. Chem.** 786 (2015) 31-39 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.03.025> (IF = 2.173)

### **Autorstwo rozdziałów w opracowaniach zbiorowych:**

4. **M. Gierada**, Teoretyczne badania układów chemiczny – metody *ab initio* w chemii kwantowej; Fizyczne, chemiczne i biologiczne aspekty nauki, **Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o. o.**, ISBN: 978-83-65598-20-2; s. 243-258, Lublin, 2016.
3. **M. Gierada**, *Monoterpeny – co o nich wiemy?*; Rośliny: fizjologia, uprawa i ich interdyscyplinarne wykorzystanie, **Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL**, ISBN: 978-83-65272-12-6; s. 246-260, Lublin, 2015.
2. **M. Gierada**, R. Rachwalik, *Rola reakcji ubocznych w procesie izomeryzacji  $\alpha$ -pinenu*; Biotechnologia w analizie, ochronie środowiska, medycynie i przemyśle, **Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL**, ISBN: 978-83-65272-06-5; s. 221-230, Lublin, 2015.
1. **M. Gierada**, „Costs of knowledge”, Экономический вектор, Международной научно-практической студенческой конференции "Экономика и менеджмент"; s. 261-263, Sankt Petersburg, 2016

### **Nagrody i stypendia:**

9. Nagroda Zespołowa Rektora Politechniki Krakowskiej za Osiągnięcia Naukowe, 15 XII 2017, Kraków, Polska.
8. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego RP dla Doktorantów za Wybitne Osiągnięcia przyznane na rok akademicki 2017/18, 13 XII 2017, Warszawa, Polska.
7. Theoretical Chemistry and Computational Modelling (TCCM) Doctorate Program Prize for Young Scientist, 8 VII 2017, Barcelona, Hiszpania
6. Density Functional Theory 2017 (DFT 2017) Prize for Young Scientist, 21-25 VIII 2017, Tällberg, Szwecja
5. Nagroda Rektora Politechniki Krakowskiej dla najmłodszego pierwszego autora publikacji naukowej w czasopiśmie zagranicznym wskazanym w części A, aktualnego wykazu MNiSW sporządzonego dla potrzeb oceny parametrycznej jednostek naukowych, 12 V 2017, Kraków, Polska

4. Stypendium Rektora PK dla Najlepszych Doktorantów – rok akad. 2014/15; 2015/16, 2016/17; 2017/18
3. Zwiększenie Stypendium Doktoranckiego z Dotacji Projakościowej – rok akad. 2014/15; 2015/16; 2016/17; 2017/18
2. Stypendium Doktoranckie – rok akad. 2017/18
1. Stypendium Doktorskie – IV 2016 – IX 2017

### **Działalność organizacyjna**

4. Członek Doktoranckiej Komisji Stypendialnej WliTCh PK– kadencja 2014/15 oraz 2015/16
3. Członek Komisji Rekrutacyjnej na Studia III stopnia WliTCh PK – kadencja 2015/16
2. Członek Samorządu Doktorantów WliTCh PK – kadencja 2014/15
1. Przedstawiciel Doktorantów WliTCh PK w Komisji ds. Dydaktyki i Rozwoju Naukowego – kadencja 2014/15

### **Udział w konferencjach naukowych (18 osobistych komunikatów ustnych w języku obcym na konferencjach międzynarodowych):**

47. J. Handzlik, M. Gierada, Kamil Kurleto **Poster:** *Initiation Mechanisms for Alkene Metathesis over Silica-supported Tungsten Oxide Catalyst*, 61 Zjazd Naukowy PTChem, 17-21 IX 2018, Kraków, Polska.
46. J. Handzlik, M. Gierada, Kamil Kurleto **Poster:** *Computational insight into formation of metathesis active sites from tungsten oxide precursors on silica*, 11<sup>th</sup> Congress on Electronic Structure: "Principles and Applications", 17-19 VII 2018, Toledo, Hiszpania.
45. M. Gierada, F. Tielens, I. Petit, J. Handzlik, **Komunikat ustny:** *"Modelling of CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> and WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts - formation of active sites for ethylene polymerization and propene metathesis"*, International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis (ICTAC 17), 24-28 VI 2018, Los Angeles, CA, USA.
44. J. Handzlik, K. Kurleto, M. Gierada **Poster:** *"Formation of metathesis active sites in MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> and WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> systems from theoretical perspective"*, International Conference on Catalysis and Surface Chemistry 2018/50<sup>th</sup> Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne (50<sup>th</sup> Polish Annual Conference on Catalysis), 18-23 III 2018, Kraków, Polska.
43. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster:** *"Reduction of the Phillips CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst by ethylene"*, International Conference on Catalysis and Surface Chemistry 2018/50<sup>th</sup> Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne (50<sup>th</sup> Polish Annual Conference on Catalysis), 18-23 III 2018, Kraków, Polska.
42. M. Gierada, Kamil Kurleto, J. Handzlik, **Komunikat ustny:** *"Mechanistic aspects of alkene metathesis over WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> system - an initiation stage"*, International Conference on Catalysis and Surface Chemistry 2018/50<sup>th</sup> Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne (50<sup>th</sup> Polish Annual Conference on Catalysis), 18-23 III 2018, Kraków, Polska.
41. F. Tielens, M. Gierada, I. Petit, J. Handzlik, **Komunikat ustny:** *"Silica Based Mesoporous Materials Investigated by DFT"*, 34<sup>th</sup> GFZ Congress - Groupe Français des Zéolithes, 26-29 III 2018, Cabourg, Francja.
40. M. Gierada, I. Petit, J. Handzlik, F. Tielens **Komunikat ustny:** *"Modelling of mesoporous amorphous silica – the case of the MCM-41"*, 6<sup>th</sup> TCCM workshop, 8 IX 2017, Barcelona, Hiszpania.
39. M. Gierada, J. Handzlik, **Research Telegram + Poster:** *"Computational insights into reactivity of the Phillips CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst – role of amorphous silica model"*, 11<sup>th</sup>

- European Conferences on Theoretical and Computational Chemistry, 4-7 IX 2017, Barcelona, Hiszpania.
38. J. Handzlik, M. Gierada, **Poster**: “Assessment of DFT methods for studying olefin metathesis catalysed by molybdenum and tungsten system”, 11<sup>th</sup> European Conferences on Theoretical and Computational Chemistry, 4-7 IX 2017, Barcelona, Hiszpania.
  37. P.J. Jodłowski, R.J. Jędrzejczyk, D.K. Chlebda, M. Gierada, J. Łojewska, **Komunikat ustny**: “In situ spectroscopic studies of methane catalytic combustion over Co, Ce, and Pd mixed oxides deposited on a steel surface”, 14<sup>th</sup> International Conference of Molecular Spectroscopy “From Molecules to Functional Materials”, 3-7 IX 2017, Białka Tarzańska, Polska.
  36. J. Handzlik, K. Kurlito, M. Gierada, **Poster**: “Computational insight into initiation mechanisms for olefin metathesis over MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> and WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts”, 13<sup>th</sup> European Congress on Catalysis EUROPACAT 2017, 27-31 VIII 2017, Florencja, Włochy.
  35. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster**: “Computational insights into induction period of ethylene polymerization by the CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Phillips) catalyst”, 11<sup>th</sup> Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017), 27 VIII - 1 IX 2017 Monachium, Niemcy.
  34. M. Gierada, J. Handzlik, **Komunikat ustny**: “Computational insights into reactivity of the supported CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Phillips) catalyst towards ethylene”, 17<sup>th</sup> International Conference on Density Functional Theory and its Applications, 21-25 VIII 2017, Tällberg, Szwecja.
  33. M. Gierada, I. Petit, J. Handzlik, F. Tielens, **Poster**: „Representative and calculable DFT models of the mesoporous silicas”, Current and Future Perspectives of Chemical Modelling in Astrophysics, 17-19 VII 2017, Hamburg, Niemcy.
  32. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster**: “Mechanism of ethylene polymerization catalysed by the CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Phillips catalyst – DFT studies”, Gaussian 16 Workshop “Expanding the limits of computational chemistry” 10-14 VII 2017, Santiago de Compostela, Hiszpania.
  31. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster**: „Terminal alkynes induced decomposition of phosphine-free ruthenium alkylidene catalyst”, XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne (XLIX Polish Annual Conference on Catalysis), 15-17 III 2017, Kraków, Polska.
  30. P. Jodłowski, R.J. Jędrzejczyk, D. Chlebda, M. Gierada, J. Łojewska, **Flash Oral + Poster**: „In situ spectroscopic studies of methane catalytic combustion over Co, Ce, and Pd mixed oxides deposited on a steel surface”, XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne (XLIX Polish Annual Conference on Catalysis), 15-17 III 2017, Kraków, Polska.
  29. M. Gierada, J. Handzlik, **Flash Oral + Poster**: „Towards better understanding of ethylene polymerization over the Phillips CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst”, XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne (XLIX Polish Annual Conference on Catalysis), 15-17 III 2017, Kraków, Polska.
  28. M. Gierada, I. Petit, J. Handzlik, F. Tielens, **Komunikat ustny**: „Realistic and calculable DFT models of the MCM-41 mesoporous silica”, Konferencja Użytkowników Komputerów Dużej Mocy 2017 (KU KDM’17), 8-10 III 2017, Zakopane, Polska.
  27. M. Gierada, I. Petit, J. Handzlik, F. Tielens, **Komunikat ustny**: „Towards realistic DFT model of the MCM-41 mesoporous silica”, XXI Zeolite Forum, 7-11 II 2017, Boszkowo, Polska.

26. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster:** *“Struktura i właściwości redox monomerycznych i dimerycznych form tlenkowych układu  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  – Badania DFT”*, III Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, 7-9 XII 2016, Kraków, Polska.
25. M. Gierada, J. Handzlik, **Komunikat ustny:** *“Theoretical aspects of ethylene polymerization by the supported ( $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ ) Phillips catalyst”*, CGW '16 Workshop 24-26 X 2016, Kraków, Polska.
24. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster:** *“Computational insights into mechanism of ethylene polymerization over the Phillips  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst”*, International Workshop on Functional Nanoporous Materials “FuNaM” 13-14 X 2016, Kraków, Polska.
23. J. Handzlik, P. Śliwa, M. Gierada, **Wykład na zaproszenie** *“Teoretyczne aspekty przemian winylosilanów oraz terminalnych alkinów w obecności katalizatorów rutenowych typu Grubbsa”*, 59 Zjazd Naukowy PTChem 19-23 IX 2016, Poznań, Polska.
22. M. Gierada, J. Handzlik, **Komunikat ustny:** *“Theoretical studies on reaction mechanism of ethylene polymerization over the Phillips  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst”*, 59 Zjazd Naukowy PTChem 19-23 IX 2016, Poznań, Polska.
21. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster:** *“Non-metathesis transformations of phenylacetylene mediated by the 3<sup>rd</sup> generation ruthenium alkylidene catalyst”*, 59 Zjazd Naukowy 2016 19-23 IX 2016, Poznań, Polska.
20. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster:** *“Insights into mechanism of ethylene polymerization by the supported  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst”*, Current Trends in Theoretical Chemistry VII – CTTC VII, 4-8 IX 2016, Kraków, Polska
19. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster:** *“New insights into mechanism of ethylene polymerization over the  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst”*, The 16<sup>th</sup> International Congress on Catalysis – ICC-16, 3-8 VII 2016, Pekin, Chiny.
18. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster:** *“Active sites formation and theirs transformation in ethylene polymerization over the  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst”*, 16<sup>th</sup> International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis – ICTAC-16, 19-23 VI 2016, Zakopane, Polska.
17. M. Gierada, **Wykład na zaproszenie:** *“Costs of knowledge”*, Экономический вектор, Международной научно-практической студенческой конференции "Экономика и менеджмент", 14-16 IV 2016, Sankt Petersburg, Rosja.
16. M. Gierada, J. Handzlik, **Komunikat ustny:** *“Structure and redox properties of the monomeric and dimeric  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  surface species – DFT studies”*, XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne (XLVIII Polish Annual Conference on Catalysis), 16-18 III 2016, Kraków, Polska.
15. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster:** *“Transformations of terminal alkynes catalysed by the 3<sup>rd</sup> generation Grubbs' catalyst”*, XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne (XLVIII Polish Annual Conference on Catalysis), 16-18 III 2016, Kraków, Polska.
14. M. Gierada, **Komunikat Ustny:** *“Modelowanie molekularne jako wszechstronne narzędzie w rękach chemików”*, VIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2016 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 12-13 III 2016, Lublin, Polska.
13. M. Gierada, J. Handzlik, **Poster:** *“Monomeric and dimeric chromium oxide species on silica surface”* 58 Zjazd Naukowy PTChem Gdańsk 2015 „Polska Chemia w Mieście Wolności”, 21-25 IX 2015, Gdańsk, Polska.
12. M. Gierada, J. Handzlik, I. Czełusniak, **Komunikat ustny:** *“Dimerization and cyclotrimerization of phenylacetylene mediated by 3<sup>rd</sup> generation Grubbs' catalyst”* 58 Zjazd Naukowy PTChem Gdańsk 2015 „Polska Chemia w Mieście Wolności”, 21-25 IX 2015, Gdańsk, Polska.



11. M. Gierada, J. Handzlik, **Komunikat ustny:** „*DFT study of ethylene polymerization over the Phillips Cr/SiO<sub>2</sub> catalyst – reduction and initiation steps*” 14<sup>th</sup> Central European Symposium on Theoretical Chemistry, 6-9 IX 2015, Banská Bystrica, Słowacja.
10. A. Chakrabarti, M. Gierada, J. Handzlik, I.E. Wachs, **Komunikat ustny:** „*A combined in situ molecular spectroscopic and DFT study of ethylene polymerization by supported CrOx/SiO<sub>2</sub> Catalysts*” 250th American Chemical Society National Meeting & Exposition „*Innovation From Discovery To Application*”, 16-20 VIII 2015, Boston, MA, USA.
9. I. Czeluśniak, A.M. Trzeciak, J. Handzlik, M. Gierada, **Poster:** „*Non-metathesis transformations of acetylenes mediated by second generation ruthenium alkylidene complexes*” 3<sup>rd</sup> EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, 28 VI – 1 VII 2015, Wrocław, Polska.
8. M. Gierada, J. Handzlik, **Komunikat ustny:** „*Monomeric and dimeric chromium oxide species on silica surface – cluster and periodic DFT calculations*” V научно-техническая конференция НЕДЕЛЯ НАУКИ, 25-27 III 2015, Sankt Petersburg, Rosja.
7. M. Gierada, **Komunikat ustny:** „*Monoterpeny – co o nich wiemy*”, VII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2015 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 21-22 III 2015 Lublin, Polska.
6. M. Gierada, J. Handzlik, I. Czeluśniak, **Poster:** „*Phosphine-free ruthenium alkylidene complexes mediated dimerization of phenylacetylene*” Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne OKK XLVII (Polish Annual Conference on Catalysis), 16-18 III 2015, Kraków, Polska.
5. M. Gierada, J. Handzlik, P. Michorczyk, **Komunikat ustny:** „*Theoretical and experimental investigations of reduced Cr oxide species supported on silica*” Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne OKK XLVII (Polish Annual Conference on Catalysis), 16-18 III 2015, Kraków, Polska.
4. M. Gierada, J. Handzlik, **Komunikat ustny:** „*Reduced monomeric Cr oxide species on silica surface – cluster and periodic DFT calculations*” Konferencja Użytkowników Komputerów Dużej Mocy 2015 (KU KDM'15), 11-13 III 2015, Zakopane, Polska.
3. M. Gierada, **Komunikat ustny:** „*Structure of chromium(IV) and chromium(II) oxide species supported on silica. Cluster DFT Studies*” Students International Conference in Yuriy Fedkovych National
2. M. Gierada, **Komunikat ustny:** „*Structure of reduced chromium oxide species supported on silica. Cluster DFT Studies*” Uczelniana Sesja Studenckich Kół Naukowych na Politechnice Krakowskiej; Sesja obcojęzyczna, międzynarodowa, 25 IV 2014, Kraków, Polska.
1. M. Gierada, R. Rachwalik, **Komunikat ustny:** „*Rola reakcji ubocznych w procesie izomeryzacji  $\alpha$  pinenu*” VI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2014, 22-23 III 2014, Lublin.