

# **AUTOREFERAT**

**Marcin Konkol**

Rozprawa habilitacyjna

**Reakcje addycji do wiązania podwójnego na katalizatorach opartych  
na niklu i metalach ziem rzadkich**

*Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego*

1. *Imię Nazwisko*

**Marcin Konkol**

2. *Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy magisterskiej i doktorskiej*

**2005 – doktor nauk chemicznych (Dr. rer. nat.)**

Martin-Luther-University Halle-Wittenberg (Niemcy), Institut für Anorganische Chemie

*Dziedzina:* chemia

*Promotor:* prof. Dirk Steinborn

*Temat pracy:* Chemistry of platinum group metals: from trichloropalladates and iridium vinylidenes to iridium-catalyzed functionalization of alkynes

**2001 – mgr chemii**

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii,

*Dziedzina:* chemia

*Specjalizacja:* chemia środowiska

*Promotorzy:* prof. Anna M. Trzeciak/prof. Dirk Steinborn (Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, praca dwujęzyczna, międzywydziałowa)

*Tytuł pracy:* Reactions of the crown ether 18-cr-6 adducts of potassium hexachlorodiplatinate(II), hexachlorodipalladate(II) and tetrachloropalladate(II) with alkynes and olefins

3. *Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych*

<b>od 01.08.2010:</b>	adiunkt, Instytut Nowych Syntez Chemicznych w Puławach, Zakład Katalizatorów, z-ca kierownika
<b>01.04.2008–30.04.2010</b>	pracownik naukowy (scientific researcher), Sumitomo Chemical Co., Ltd. (Japonia), Petrochemicals Research Laboratory
<b>01.03.2006–31.03.2008</b>	pracownik naukowy (wissenschaftlicher Mitarbeiter), RWTH Aachen (Politechnika w Akwizgranie), Institut für Anorganische Chemie, grupa badawcza Prof. Juna Okudy
<b>01.05.2002–31.07.2005</b>	pracownik naukowy (wissenschaftlicher Mitarbeiter),

Martin-Luther-University, Halle-Wittenberg,  
Institut für Anorganische Chemie,  
grupa badawcza Prof. Dirka Steinborna

### **Stáže i praktyki**

- 10.1999–12.1999** Staż w ramach programu Socrates-Erasmus w John Innes Centre, Nitrogen Fixation Laboratory, Norwich, UK
- 10.1999–12.1999** Studia (1 semestr) w ramach programu Socrates-Erasmus na University of East Anglia (UEA), Norwich, UK
- 10.2000–12.2000** Staż w ramach wymiany naukowej na Martin-Luther-University, Halle-Wittenberg, Niemcy
- 05.2005–07.2005** Praktyka w ramach współpracy z partnerem przemysłowym CBW Chemie GmbH, Bitterfeld-Wolfen, Niemcy
- 05.05.–09.05.2015** Wizyta studyjna w Cardiff Catalysis Institute w ramach programu PO Kapitał Ludzki 0.12.2KL

4. *Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):*

a) *tytuł osiągnięcia naukowego*

Cykl publikacji na temat:

### **Reakcje addycji do wiązania podwójnego na katalizatorach opartych na niklu i metalach ziem rzadkich**

b) *autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa*

- [H1]** M. Konkol, T.P. Spaniol, M. Kondracka, J. Okuda, *Lutetium alkyl and hydride complexes in a non-cyclopentadienyl coordination environment*, Dalton Trans. **(2007)** 4095–4102.
- [H2]** M. Konkol, M. Kondracka, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Rare-earth metal alkyl and hydrido complexes containing a thioether-functionalized bis(phenolato) ligand: efficient catalysts for olefin hydrosilylation*, Organometallics **(2008)** 27, 3774–3784.
- [H3]** M. Konkol, J. Okuda, *Non-metallocene hydride complexes of the rare-earth metals*, Coord. Chem. Rev. **(2008)** 252, 1577–1591.
- [H4]** M. Konkol, R. Bicki, W. Próchniak, P. Wiercioch, *Studies on physicochemical properties of the precursor and the activity and selectivity of the nickel catalyst in hydrogenation of rapeseed oil*, Przem. Chem. **(2014)** 93(6), 928–933.

- [H5] M. Konkol, R. Bicki, M. Kondracka, K. Antoniak-Jurak, P. Wiercioch, W. Próchniak, *Characteristics and catalytic behavior of NiAlCe catalysts in hydrogenation of canola oil – the effect of cerium on cis/trans selectivity*, *React. Kinet. Mech. Cat.* (2016) 119(2), 595–613.
- [H6] M. Konkol, R. Bicki, *Effect of the preliminary oil refinement on the nickel-catalyzed hydrogenation rate of rapeseed oil and fatty acids composition*, *Przem. Chem.* (2013) 92(12), 2361–2365.
- [H7] M. Konkol, *Catalytic hydrogenation of vegetable oils and progress in limiting trans isomers of fatty acids*, rozdział w monografii “Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and its applications” pod edycją E. Roja (ISBN 978-83-86499-96-0), 2014, 161–180.
- [H8] M. Konkol, R. Bicki, *The preparation of high-quality stearin via hydrogenation of the palm oil fraction over a suspended nickel catalyst*, *Przem. Chem.* (2015) 94(10), 1854–1857.
- [H9] M. Konkol, W. Wróbel, R. Bicki, A. Gołębiowski, *The influence of the hydrogen pressure on kinetics of the canola oil hydrogenation on industrial nickel catalyst*, *Catalysts* (2016) 6(4), article number 55, DOI: 10.3390/catal6040055.

Dorobek wdrożeniowy w obszarze tematu habilitacyjnego

- [T1] Wdrożenie niklowego katalizatora utwardzania tłuszczów produkcji INS w procesie uwodornienia destylowanych kwasów C16C18 do stearyny o LJ < 1 w Zakładach Azotowych Chorzów S.A., 06.2015  
M. Konkol, R. Bicki, P. Kowalik

W ścisłym związku z tematem habilitacyjnym pozostaje publikacja: M. Ohashi, M. Konkol, I. Del Rosal, R. Poteau, L. Maron, J. Okuda, Rare-earth metal alkyl and hydride complexes stabilized by a cyclen-derived [NNNN] macrocyclic ancillary ligand, *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 6920. Została ona jednak usunięta z cyklu habilitacyjnego z przyczyn formalnych, ze względu na brak możliwości uzyskania oświadczeń wszystkich współautorów, pomimo jednoznacznego wykazania wkładu habilitanta w powstanie tej publikacji (oświadczenie kierownika grupy badawczej o wkładzie habilitanta).

- c) *omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania*

**Wstęp i uzasadnienie celu badawczego**

Podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl 9 oryginalnych publikacji [H1-H9] dotyczący reakcji addycji silanów (hydrosililowanie) [H1-H3] i wodoru (uwodornienie) do wiązania podwójnego [H4-H9] katalizowanych przez związki niklu i metali ziem rzadkich. Osłą rozprawy habilitacyjnej jest zagadnienie addycji Si–H i H–H do wiązania podwójnego, a dobór układów katalitycznych uwarunkowany był specyfiką

ośrodków, w których byłem zatrudniony i prowadziłem prace badawcze. Badania w obszarze addycji silanów do wiązania podwójnego realizowane były w trakcie 2-letniej pracy naukowej na Politechnice w Akwizgranie (RWTH Aachen) i dotyczyły możliwości wykorzystania w reakcji hydrosililowania olefin kompleksów alkilowych i wodorkowych metali ziem rzadkich z wielokleszczowymi ligandami typu [OSO] i [OSSO], a także mechanizmu reakcji i wpływu podstawników olefiny na regioselektywność addycji. Po powrocie do Polski, podejmując w 2010 r. pracę w Instytucie Nowych Syntez Chemicznych na stanowisku adiunkta, pozostałem w tematyce reakcji addycji do wiązania podwójnego. Jednakże z racji aplikacyjnego, przemysłowego charakteru badań prowadzonych w Instytucie w obszarze katalizy heterogenicznej podjąłem prace badawcze związane z reakcją addycji wodoru do wiązania podwójnego (uwodornienia) w olejach roślinnych na katalizatorach niklowych i niklowych modyfikowanych cerem. Obecność metali ziem rzadkich zarówno w reakcji hydrosililowania jak i procesie uwodornienia nie jest przypadkowa, w obu procesach odgrywają one bardzo ważną rolę. W pierwszym przypadku pełnią one funkcję właściwego centrum aktywnego katalizatora, a w drugim są natomiast promotorem mającym istotny wpływ na selektywność *cis/trans* procesu uwodornienia. Na moje zainteresowanie heterogenicznymi katalizatorami niklowymi złożyła się również wieloletnia tradycja Instytutu Nowych Syntez Chemicznych (wcześniej Instytutu Nawozów Sztucznych) w produkcji niklowego katalizatora utwardzania tłuszczów, a także szerokie praktyczne zastosowanie katalizatorów niklowych w przemysłowych procesach uwodornienia produktów przerobu biomasy. Prace badawcze w obszarze uwodornienia na katalizatorach niklowych oraz niklowych modyfikowanych cerem, oprócz aspektu naukowego, mają również charakter aplikacyjny, co potwierdza wdrożenie przemysłowe katalizatora niklowego w procesie uwodornienia frakcji destylowanych kwasów C16C18 do stearyny o  $LJ < 1$  w Zakładach Azotowych Chorzów S.A.

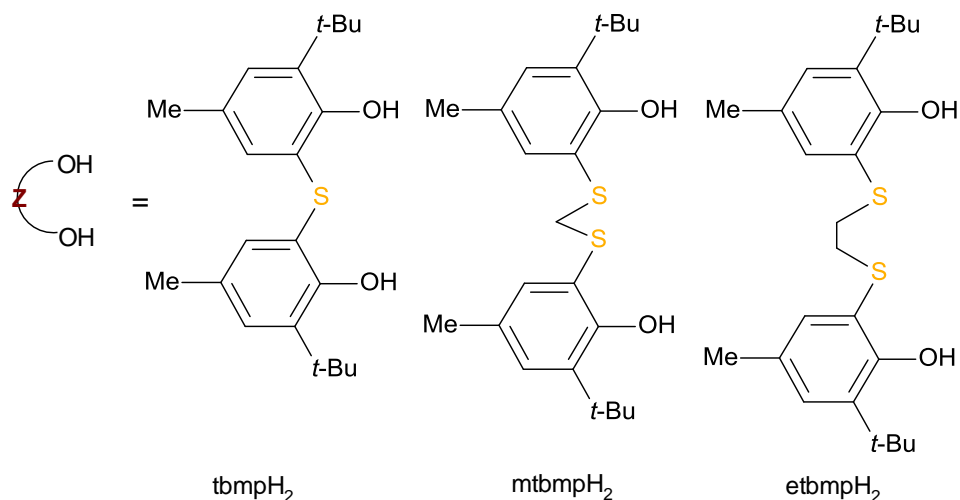
Reakcja katalitycznego hydrosililowania  $\alpha$ -olefin, będąca reakcją addycji Si-H do wiązania podwójnego, jest jedną z najbardziej wszechstronnych i efektywnych metod syntezy alkilosilanów i otrzymywania związków krzemooorganicznych na skalę przemysłową [1-4]. Klasycznymi katalizatorami wykorzystywanymi w tym procesie są związki platyny, np. katalizator Speiera [5] czy Karsteda [6]. Szereg doniesień literaturowych wskazuje, że kompleksy alkilowe, amidowe i wodorkowe metali ziem rzadkich [7-10], zawierające zarówno ligandy metallocenowe [11-24] jak i monocyklopentadienylowe [25-31] mogą być dobrymi prekursorami katalizatorów w reakcji hydrosililowania olefin. Mechanizm katalitycznego cyklu hydrosililowania najprawdopodobniej obejmuje udział kompleksów wodorkowych [14,23]. Szczególnie trudne do otrzymania ze względu na ich niestabilność i reaktywność są kompleksy wodorkowe lantanowców pozbawione stabilizujących ligandów cyklopentadienylowych. Znanych jest tylko kilka takich przykładów w literaturze [32]. Według mojej wiedzy nie ma informacji literaturowych o scharakteryzowanych strukturalnie kompleksach wodorkowych posiadających terminalne wiązanie metal-wodór, wszystkie znane kompleksy zawierają bowiem mostkowe atomy wodoru. Jest to konsekwencją silnie spolaryzowanego wiązania metal-wodór zawierającego duże centrum metaliczne. Zatem w

przeciwieństwie do stosunkowo licznych, dobrze poznanych kompleksów wodorkowych metali ziem rzadkich z ligandami cyklopentadienylowymi, niewiele jest przykładów kompleksów wykazujących aktywność w reakcji hydrosililowania olefin z innymi niż cyklopentadienylowe ligandami pomocniczymi. Do chwili podjęcia przeze mnie badań w tym obszarze opublikowano kilka prac dotyczących zastosowania w reakcji hydrosililowania olefin trójwartościowych kompleksów itru i lantanowców z ligandami amidowymi [33-35], sililoamidowymi [36], silanolowymi [37] oraz dwuwartościowych kompleksów lantanowców z ligandami iminowymi i diketoiminowymi [38-39]. Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej informacje, uznałem, że interesujące i celowe wydaje się być poszukiwanie nowych ligandów do stabilizacji bardzo nietrwałych, niestabilnych kompleksów alkilowych i wodorkowych lantanowców jako potencjalnych prekursorów i katalizatorów w reakcji hydrosililowania olefin. Kompleksy te powinna charakteryzować dobra aktywność i regioselektywność. Dianionowe bisfenolanowe ligandy typu [OSO] i [OSSO] z mostkiem siarkowym, wykorzystane w tej części rozprawy habilitacyjnej, przedstawiono na Schemacie 1.

Pierwsza część cyklu prac [H1-H3] przedstawionych w ramach rozprawy habilitacyjnej obejmuje:

- określenie możliwości stabilizacji kompleksów alkilowych i wodorkowych metali ziem rzadkich poprzez wprowadzenie do sfery koordynacyjnej wielokleszczowych ligandów typu [OSO] i [OSSO];
- badania reaktywności ww. kompleksów i zmian ich struktury w roztworze;
- zastosowanie kompleksów alkilowych i wodorkowych w reakcji hydrosililowania monoolefin i diolefin;
- określenie wpływu podstawników przy wiązaniu podwójnym olefiny na regioselektywność addycji;
- zaproponowanie mechanizmu hydrosililowania 1,5-heksadienu.

W celu otrzymania nietrwałych kompleksów stosowano metody syntezy w warunkach inertnych, takie jak techniki Schlenka czy pracę w komorze rękawicowej. Ze względu na niestabilność ww. kompleksów alkilowych i wodorkowych lantanowców ich charakterystykę i analizę strukturalną również przeprowadzano w warunkach wykluczających jakikolwiek dostęp powietrza czy wilgoci. W badaniach reaktywności kompleksów alkilowych i wodorkowych, ich fluktuacji w roztworze oraz w analizie produktów reakcji addycji silanów do olefin wykorzystywano techniki NMR (m.in.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY).



**Schemat 1.** Ligandy wykorzystane w pracach [H1-H3].

Drugim ważnym przykładem addycji do wiązania podwójnego jest proces katalitycznego uwodornienia, wprowadzony przez Wilhelma Normanna prawie 100 lat temu [40]. Normann wykazał, że ciekłe nienasycone oleje i tłuszcze roślinne mogą również ulegać katalitycznemu uwodornieniu. Katalityczne uwodornienie polega na częściowym lub całkowitym wysyceniu wiązań podwójnych poprzez addycję wodoru, a stopień uwodornienia determinuje właściwości końcowego produktu. Szczególnie istotne jest uwodornienie olejów roślinnych, które stanowią około 70% jadalnych olejów na świecie [41]. Szacuje się, że ilość uwodornianych olejów wynosi 6 milionów ton rocznie [42]. Częściowe (płytkie) uwodornienie olejów roślinnych prowadzi się przede wszystkim w celu zwiększenia ich stabilności oksydatywnej i termicznej. Oleje zawierające wielonienasycone kwasy tłuszczowe, linolowy C18:2 i linolenowy C18:3, są podatne na procesy utleniania i termicznej dekompozycji, które pogarszają walory smakowe i wartość żywieniową [43]. Głębsze uwodornienie olejów roślinnych stosuje się w celu poprawienia ich przydatności konsumpcyjnej do wyrobu margaryn i innych tłuszczów jadalnych. Wprowadzenie częściowo uwodornionych olejów do produkcji margaryn, tłuszczów piekarskich czy cukierniczych pozwala na uzyskanie pożądanego mięknięcia i charakterystyki topnienia [44].

Spośród wielu katalizatorów opartych na metalach 10 i 11 grupy w praktyce przemysłowej używane są najczęściej nośnikowe katalizatory niklowe, promotowane innymi metalami lub ich tlenkami oraz nikiel Raneya [45,46]. Standardowe katalizatory niklowe zawierają wysoce zdyspergowany Ni (20–25% wag.), krzemionkę lub glin (10–15% wag.) i nasycony tłuszcz (60–65% wag.). Katalizatory niklowe oferują szereg korzyści takich jak relatywnie wysoka aktywność i selektywność linolowa oraz stosunkowo niskie koszty w porównaniu z uzyskanymi korzyściami. Dodatkowo nikiel może być stosunkowo łatwo usunięty z przetworzonego oleju na drodze filtracji. Główną wadą katalizatorów niklowych jest konieczność pracy przy wyższych temperaturach >150 °C, przy których promowana jest niekorzystna dla zdrowia izomeryzacja *cis/trans*. Udział izomerów geometrycznych *trans*



(TFA) w uwodornieniu na katalizatorach niklowych może dochodzić do 40–50%, a izomerów położeniowych może być w przedziale 30–60% [47]. Zapoczątkowane w latach 90-tych badania, które wykazały dużą szkodliwość dla zdrowia izomerów *trans* kwasów tłuszczowych (TFA), spowodowały stopniowy odwrót od częściowego uwodornienia olejów roślinnych przy jednoczesnym wzroście zainteresowania metodami alternatywnymi. Przemysł tłuszczowy stosuje obecnie trzy alternatywne metody, mające na celu zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie TFA: a) przeformułowanie produktów żywnościowych poprzez zastąpienie TFA np. olejem kokosowym lub palmowym, b) interestryfikację (chemiczna, enzymatyczna), lub c) genetyczne modyfikowanie składu kwasów tłuszczowych w olejach (np. wysokooleinowy olej słonecznikowy) [48]. Pomimo intensywnego rozwoju alternatywnych metod uzyskiwania półstałych i stałych komponentów tłuszczowych niezawierających izomerów *trans* kwasów tłuszczowych, konwencjonalna addycja do wiązania podwójnego pozostaje łatwiejszą i często tańszą metodą otrzymania komponentów o zdefiniowanych właściwościach, wykorzystywanych do produkcji produktów tłuszczowych. Ponadto, poza genetycznymi modyfikacjami olejów jadalnych pozwalającymi na otrzymanie olejów o dużym udziale kwasów mononienasyconych, tylko na drodze „płytkiego” uwodornienia można zwiększyć stabilność termiczną i oksydacyjną wielu wysokonienasyconych olejów jadalnych (np. rzepakowego, sojowego, słonecznikowego) poprzez częściowe wysycenie wiązań podwójnych. Jednak jednym z warunków stawianym obecnie procesowi częściowego uwodornienia olejów roślinnych jest wyeliminowanie powstawania izomerów TFA przy jednoczesnym zachowaniu pożądaných właściwości fizycznych i stabilności uwodornionych komponentów tłuszczowych. Dlatego w kręgu zainteresowania przemysłu pozostają nowe selektywne katalizatory uwodornienia bądź modyfikacje tego procesu umożliwiające uzyskanie częściowo uwodornionych produktów pozbawionych izomerów TFA, przy jednoczesnym zachowaniu ekonomicznej opłacalności procesu. Ten ostatni warunek mógłby być trudny do zrealizowania w przypadku wielu zaproponowanych w ostatnich latach metod ograniczania ilości izomerów *trans*, np. poprzez zastosowanie bardzo selektywnych katalizatorów Pt/ZSM-5 [49-51] czy nanostrukturalnych katalizatorów palladowych [52].

Istnieje szereg doniesień literaturowych wskazujących, że tlenek ceru i katalizatory promotowane cerem wykazują katalityczną aktywność oraz poprawiają selektywność w procesach uwodornienia wielu organicznych związków [53-55], jak również tlenków węgla [56-60]. Nie ma jednak praktycznie żadnych informacji w literaturze naukowej dotyczących aktywności katalizatorów promotowanych cerem w reakcji uwodornienia olejów i tłuszczów roślinnych. Jedyne doniesienie autorstwa Alouche i wsp. dotyczy jedynie płytkiego uwodornienia oleju rzepakowego ze zmianą liczby jodowej o 7–10 jednostek. W trakcie takiego łagodnego uwodornienia izomery TFA tworzą się w dużo mniejszym stopniu w porównaniu z głębokim uwodornieniem ze zmianą liczby jodowej na poziomie 40–60 jednostek [61]. Biorąc pod uwagę powyższe informacje oraz wieloletnie tradycje Instytutu Nowych Syntez Chemicznych w obszarze badań i produkcji katalizatorów uwodornienia, podjąłem w swej pracy badania nad poprawą selektywności katalizatorów niklowych w



procesie addycji wodoru do wiązania podwójnego w olejach roślinnych poprzez wprowadzenie metali ziem rzadkich jako promotorów. Innym istotnym zagadnieniem były badania wpływu ciśnienia wodoru na kinetykę uwodornienia olejów roślinnych, w literaturze odnotowano jedynie kilka publikacji poświęconych temu aspektowi. Ponadto, ważnym elementem strategii Instytutu Nowych Syntez Chemicznych są również badania nad zastosowaniem produkowanego katalizatora niklowego w nowych procesach przerobu biomasy. Dlatego, w związku z uruchomieniem w 2013 roku przez Zakłady Azotowe Chorzów pierwszej w Polsce instalacji do produkcji stearyny w procesie utwardzenia kwasów tłuszczonych otrzymywanych z tłuszczów zwierzęcych, podjąłem równocześnie badania nad potencjalnym zastosowaniem katalizatora niklowego marki INS w przemysłowym procesie otrzymywania stearyny o wysokiej jakości na drodze uwodornienia tłuszczów roślinnych i zwierzęcych.

Druga część cyklu prac [H4-H9] przedstawionego w ramach rozprawy habilitacyjnej dotycząca addycji wodoru do wiązania podwójnego w olejach roślinnych (uwodornienia) obejmuje:

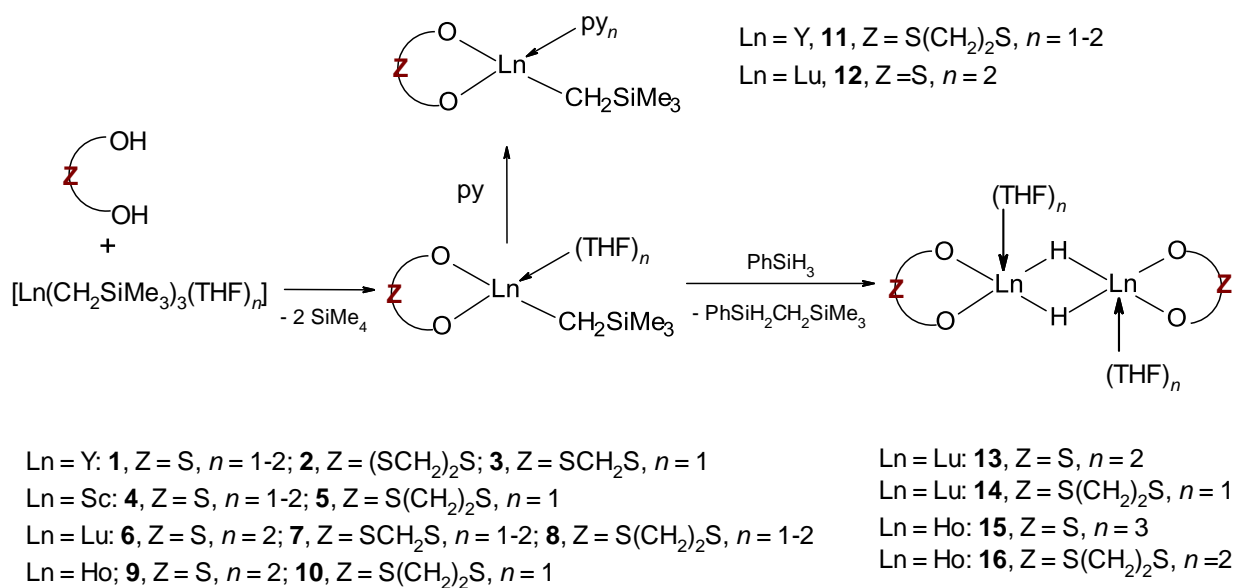
- badania wpływu promotora cerowego na aktywność i selektywność *cis/trans* w procesie uwodornienia oleju rzepakowego na przemysłowym katalizatorze niklowym;
- badania wpływu ciśnienia wodoru na szybkość poszczególnych etapów uwodornienia/izomeryzacji w uwodornieniu oleju rzepakowego na przemysłowym katalizatorze niklowym;
- badania wpływu oczyszczania oleju rzepakowego na szybkość jego uwodornienia na przemysłowym katalizatorze niklowym;
- badania dotyczące otrzymywania stearyny o wysokiej jakości ( $LJ < 1$ ) na drodze uwodornienia produktów przerobu biomasy.

W swoich badaniach wykorzystywałem szereg bardzo zróżnicowanych metod analitycznych. W celu określenia składu i fizykochemicznych właściwości prekursorów i katalizatorów zastosowano takie metody jak: WDXRF, ICP-OES, XRD, HT-XRD, TPR, TG-DSC, BET, porozymetria rtęciowa, techniki chemisorpcyjne. Do oznaczania profilu tłuszczowego uwodornionych produktów wykorzystano metodę GC-MS, a do wyznaczania ich liczby jodowej stosowano metodę miareczkową i refraktometryczną.

### **Badania addycji silanów do wiązania podwójnego olefin na kompleksach wodorkowych i alkilowych metali ziem rzadkich [H1-H3]**

Realizację badań rozpocząłem od otrzymania szeregu nowych, reaktywnych kompleksów alkilowych itru, skandu, lutetu i holmu z wielokleszczowymi ligandami bisfenolowymi typu [OSO]/[OSSO] przedstawionymi na Schemacie 1. Metodę syntezy kompleksów alkilowych i ich reaktywność przedstawiono graficznie na Schemacie 2 [H1,H2]. Jako związku wyjściowego użyłem (trimetylosililo)metylowych kompleksów metali ziem

rzadkich,  $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2]$ , które reagują z ligandami bisfenolowymi i na drodze eliminacji  $\text{SiMe}_4$  tworzą z dobrą wydajnością monoalkilowe kompleksy,  $[\text{Ln}(\text{L})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n]$  ( $\text{L} = \text{tbmp}, \text{mtbmp}, \text{etbmp}$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**1-3**),  $\text{Sc}$  (**4-5**),  $\text{Lu}$  (**6-8**),  $\text{Ho}$  (**9-10**)). Otrzymane kompleksy zawierają jedną do dwóch cząsteczek THF, które stabilizują strukturę. Mogą być one przechowywane bez rozkładu w atmosferze argonu poniżej  $-40^\circ\text{C}$ . Stwierdzono, że ligand THF jest labilny i może być zastąpiony np. pirydyną z utworzeniem odpowiedniego kompleksu alkilowego,  $[\text{Ln}(\text{L})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_n]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Z} = \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$  (**11**),  $\text{Lu}$ ,  $\text{Z} = \text{S}$  (**12**)). Struktury kompleksów alkilowych zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii NMR, a w przypadku kompleksów **5**, **6**, **7** i **8** również za pomocą analizy rentgenograficznej pojedynczego kryształu. Na podstawie wyników analizy strukturalnej stwierdzono, że kompleksy alkilowe  $[\text{Ln}(\text{L})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n]$  są monomeryczne w stanie stałym, a zarówno lutet, jak i skand są sześć- lub siedmio-koordynacyjne (**7**). W przypadku kompleksów sześć-koordynacyjnych atom metalu przyjmuje geometrię zdeformowanego oktaedru, natomiast dla siedmio-koordynacyjnego kompleksu lutetu jest to zdeformowana bipiramida pentagonalna.



**Schemat 2.** Preparatyka i reaktywność kompleksów alkilowych metali ziem rzadkich z ligandami bisfenolowymi [**H1,H2**].

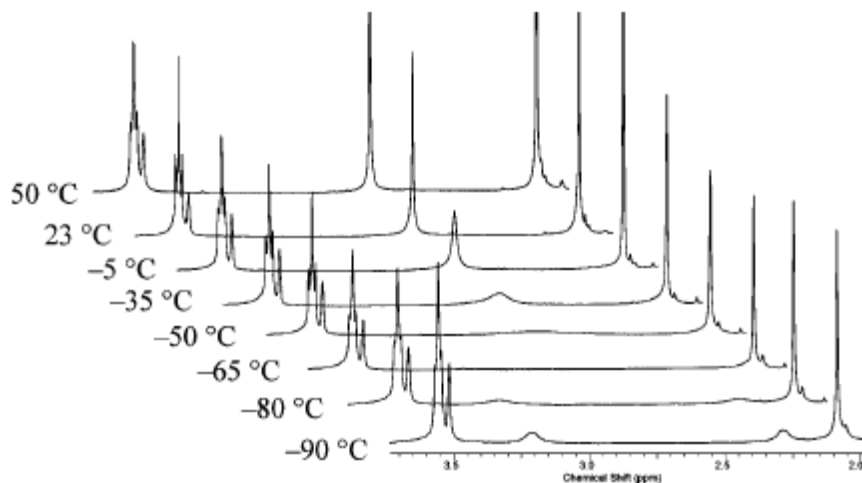
W kompleksach z mostkiem  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$  (etbmp) stwierdzono, że przyjmują one konfigurację *cis- $\alpha$* , często obserwowaną w kompleksach metali 4 grupy z podobnymi ligandami. O obecności wiązań koordynacyjnych pomiędzy atomem metalu a „mostkowymi” atomami siarki świadczą odległości  $\text{Ln}-\text{S}$ , które są dłuższe od sumy promieni kowalencyjnych, ale znacznie krótsze od sumy promienia metalicznego  $r_m(\text{Ln})$  i van der Waalsa  $r_v(\text{S})$ .

Na podstawie wyników spektroskopii NMR wykazano, że kompleksy alkilowe itru, skandu i lutetu typu  $[\text{Ln}(\text{L})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n]$  cechuje zmienna struktura w roztworze

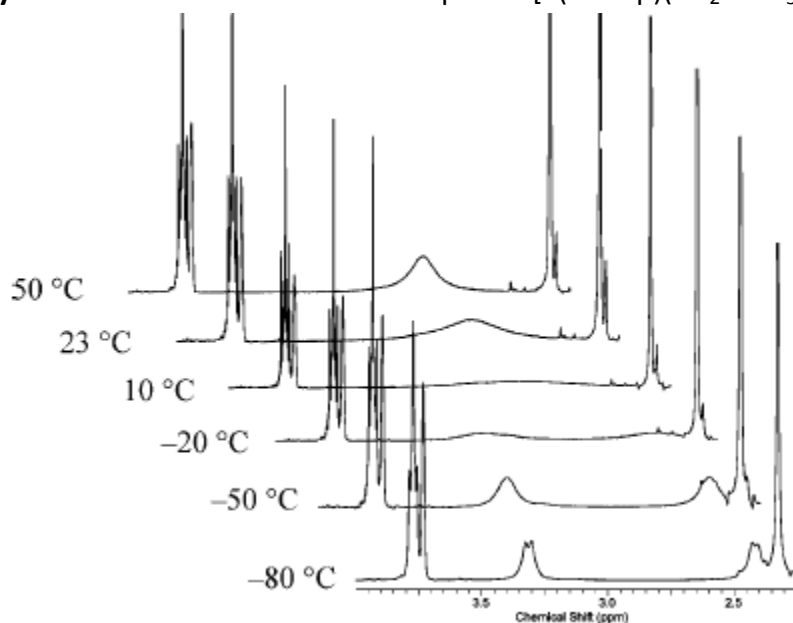
(fluxional behaviour), spowodowana procesem odwracalnej dysocjacji/koordynacji THF. Zjawisko to obserwowano również dla innych kompleksów metali ziem rzadkich i metali przejściowych [62-64]. Szybka dysocjacja THF w roztworze prowadzi do pseudo pięcio-koordynacyjnego otoczenia centrum metalicznego o wyższej symetrii -  $C_2$  (trygonalna bipiramida, *trans*-(O,O)) lub  $C_s$  (piramida kwadratowa, *cis*-(O,O)). To sprawia, że oba podstawione fragmenty fenylove liganda bisfenylovego stają się równocenne chemicznie, o czym świadczy obecność w temperaturze pokojowej tylko jednego zestawu sygnałów w widmie protonowym (THF- $d_8$ ) pochodzących od fragmentu fenylovego. Przykładowo cztery protony grup  $CH_2$  mostka  $S(CH_2)_2S$  dają w widmie NMR singlet w zakresie  $\delta$  2,45–2,75 ppm, natomiast dla dwóch protonów grupy  $CH_2$  mostka  $SCH_2S$  obserwuje się singlet przy około  $\delta$  4,03 ppm. Badania VT-NMR przeprowadzone na kompleksach  $[Y(etbmp)(CH_2SiMe_3)(THF)_n]$  (**2**) i  $[Sc(etbmp)(CH_2SiMe_3)(THF)_n]$  (**5**) wykazały, że proces dysocjacji THF ulega zamrożeniu w temperaturze poniżej  $-90$  °C dla kompleksu itru i już w  $-20$  °C dla kompleksu skandu. Dowodem na to jest obecność dwóch sygnałów protonów grup  $CH_2$  mostka  $S(CH_2)_2S$ , natomiast w przypadku kompleksu skandu w  $-80$  °C mamy do czynienia z typowym układem AA'BB'. Widma VT-NMR obrazujące zmiany w roztworze struktury kompleksów alkilowych itru i skandu z ligandem bisfenolowym etbmp pokazano na Rysunku 1 i 2. Dla wspomnianych powyżej kompleksów oszacowano energię aktywacji  $\Delta G_c^\ddagger$  w temperaturze koalescencji, dla związku itru wyniosła ona  $41,3 \pm 0,8$  kJ/mol, a dla kompleksu skandu  $50,5 \pm 0,8$  kJ/mol.

W celu otrzymania kompleksów wodorkowych itru, lutetu i holmu, będących katalizatorami procesu addycji silanów do olefin, poddano reakcji z  $PhSiH_3$  odpowiednie bisfenolanowe kompleksy alkilowe. Synteza kompleksów wodorkowych należy zasadniczo do zadań trudnych, ze względu na ich dużą nietrwałość i reaktywność. W przypadku itru nie udało się wyizolować stabilnych kompleksów wodorkowych, a ich powstanie potwierdzono w roztworze metodami spektroskopii NMR. Natomiast w reakcji kompleksów alkilowych lutetu i holmu z  $PhSiH_3$  otrzymałem i scharakteryzowałem kompleksy wodorkowe typu  $[Ln(L)(\mu-H)(THF)_n]_2$  ( $L = S, S(CH_2)_2S$ ;  $Ln = Lu$ : **13,14**;  $Ho$ : **15,16**) (Schemat 2). Kompleksy takie okazały się niestabilne powyżej temperatury  $-40$  °C, stopniowo rozkładając się nawet bez dostępu powietrza czy wilgoci. Produktem rozkładu kompleksu  $[Lu(etbmp)(\mu-H)(THF)_n]_2$  (**14**) jest dimeryczny kompleks z jednym mostkowym ligandem bisfenolanowym,  $[Lu_2(etbmp)_3(THF)_2]$ . Zaproponowałem również metodę otrzymywania kompleksów wodorkowych lutetu i holmu bezpośrednio z (trimetylosililo)metylowych kompleksów,  $[Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2]$  bez konieczności wyizolowania kompleksów alkilowych jako etapu pośredniego. W przypadku kompleksu  $[Lu(tbmp)(\mu-H)(THF)_n]_2$  (**13**) uzyskano pojedyncze kryształy, co umożliwiło jego analizę strukturalną. Potwierdziła ona dimeryczny charakter kompleksu z mostkowymi atomami wodoru. Podobną strukturę mają prawdopodobnie kompleksy wodorkowe holmu **15** i **16**, jednak ze względu na ich dużą rozpuszczalność nie udało się wyizolować pojedynczych kryształów do analizy strukturalnej. Ich stechiometria została potwierdzona analizą elementarną. W widmie  $^1H$  NMR kompleksów lutetu **13** i **14** zaobserwowano przesunięcie sygnału pochodzącego od mostkowych protonów w stronę

niższych wartości pola magnetycznego ( $\delta$  11,3–11,4 ppm). Interesującym jest również fakt, że w temperaturze pokojowej obie grupy fenylowe liganda bisfenylowego w kompleksie **14** są symetryczne, zamrożona jest jedynie fluktuacja protonów mostka S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S, czego efektem są obserwowane dwa szerokie singlety przy  $\delta$  2,24 i 2,97 ppm.



**Rysunek 1.** Widmo VT <sup>1</sup>H NMR kompleksu [Y(etbmp)(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>n</sub>] (**2**) [H2].



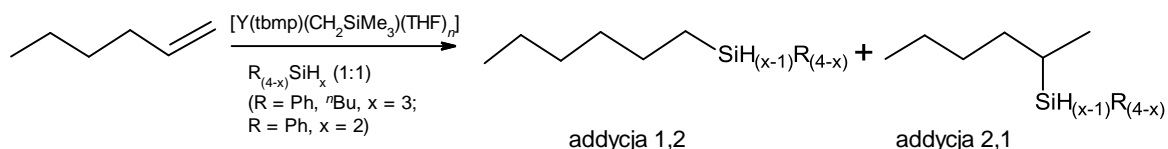
**Rysunek 2.** Widmo VT <sup>1</sup>H NMR kompleksu [Sc(etbmp)(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>n</sub>] (**5**) [H2].

Uzyskane wyniki potwierdziły, że wielokleszczowe ligandy bisfenolowe typu [OSO]/[OSSO] mogą być wykorzystane do stabilizacji bardzo nietrwałych połączeń alkilowych i wodorkowych metali ziem rzadkich, w przypadku mniej reaktywnych metali możliwe było wyizolowanie i pełne scharakteryzowanie kompleksów, natomiast dla bardzo reaktywnych metali (itr) potwierdzono tworzenie się ww. kompleksów w roztworze.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano dużą reaktywność kompleksów wodorkowych lutetu i itru, zarówno w reakcjach stechiometrycznych jak i w katalitycznej addycji silanów do wiązania podwójnego. W reakcjach stechiometrycznych dominująca jest

insercja do wiązania Lu–H. Przykładem jest tu reakcja kompleksów wodorkowych lutetu z benzofenonem, Ph<sub>2</sub>C=O z utworzeniem kompleksu [Lu(tbmp)(OCHPh<sub>2</sub>)(THF)<sub>3</sub>] czy pirydyną z utworzeniem kompleksu [Lu(etbmp)(NC<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]. W pracy przeglądowej [H3] przedstawiono aktualny stan badań dotyczących non-metallocenowych kompleksów wodorkowych metali ziem rzadkich, z uwzględnieniem ich reaktywności w reakcjach katalitycznych i stechiometrycznych, szczególnie z wiązaniami wielokrotnymi, jak również ich własności spektroskopowych i strukturalnych. Praca ta wprowadza kompleksy wodorkowe metali ziem rzadkich z ligandami bis(fenolowymi) w szerszym kontekście, porównując je z innymi znanymi kompleksami wodorkowymi zawierającymi ligandy monoanionowe i dianionowe.

Z uwagi na większą reaktywność wodorkowych kompleksów itru w porównaniu z analogicznymi kompleksami lutetu, badania katalitycznej addycji silanów do olefin prowadziłem głównie z wykorzystaniem związków itru. Ze względu na niestabilność wodorkowych kompleksów itru w badaniach wykorzystałem alkilowy kompleks [Y(tbmp)(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>n</sub>] (**2**) jako prekursor katalizatora, a tworzenie się właściwego kompleksu wodorkowego miało miejsce *in situ*. Przeprowadzone badania addycji trzech wybranych silanów (PhSiH<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> i <sup>n</sup>BuSiH<sub>3</sub>) do 1-heksenu wykazały dużą aktywność kompleksu itru, we wszystkich reakcjach osiągnięto wysoki stopień przereagowania (91–100%) oraz wysoką selektywność (98–99%) w kierunku addycji 1,2, w której przyłączenie atomu krzemu następuje do terminalnego atomu węgla (Schemat 3, Tabela 1).



**Schemat 3.** Hydrosililowanie 1-heksenu [H2].

**Tabela 1.** Reakcja hydrosililowania 1-heksenu katalizowana bisfenolanowym kompleksem itru, [Y(tbmp)(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>n</sub>] (**2**)<sup>a</sup>.

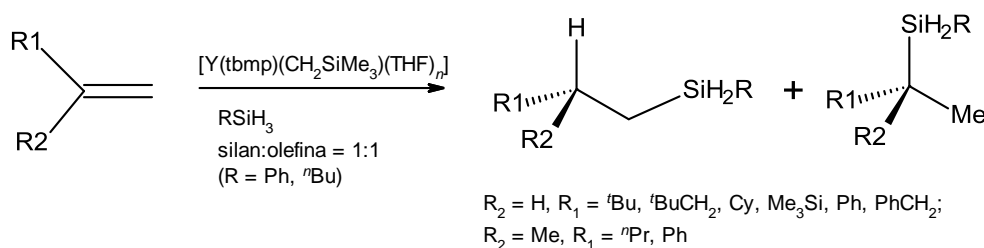
Nr	Silan	T [°C]	t [h]	Konwersja [%] <sup>b</sup>	Udział regioizomerów [%]	
					1,2 <sup>d</sup>	2,1 <sup>d</sup>
1	PhSiH <sub>3</sub>	25	48	93	98	2
2	PhSiH <sub>3</sub>	60	4	91 <sup>c</sup>	99	1
3	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	50	19	99	>99	<1
4	<sup>n</sup> BuSiH <sub>3</sub>	25	57	96,5	>98,5	<1,5
5	<sup>n</sup> BuSiH <sub>3</sub>	50	19	100	>98,5	<1,5

<sup>a</sup> Warunki reakcji: 0,0136 mmol kat. (2,3 %mol), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, stosunek molowy substrat/prekursor 40:1, silan:olefina = 1,02–1,04. <sup>b</sup> Na podstawie <sup>1</sup>H NMR. <sup>c</sup> Około 3% niezidentyfikowanych produktów ubocznych. <sup>d</sup> Stosunek regioizomerów wyliczono poprzez integrację odpowiednich sygnałów rezonansowych SiH<sub>2</sub> w widmie <sup>1</sup>H NMR.

Na podstawie uzyskanych danych stwierdziłem, że reakcja hydrosililowania 1-heksenu jest reakcją pseudo pierwszego rzędu, a stała szybkości wyniosła  $k = (2,78 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Porównanie wyników uzyskanych dla kompleksu itru w reakcji hydrosililowania 1-heksenu z wynikami dla kompleksu skandu wyraźnie wskazuje na wyższą aktywność kompleksu itru. Uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z doniesieniami literaturowymi wskazującymi na istniejącą korelację pomiędzy rosnącym promieniem jonowym  $\text{Ln}^{3+}$  a rosnącą szybkością reakcji hydrosililowania [14,33]. W odniesieniu do mechanizmu reakcji w pierwszym etapie kompleks alkilowy reaguje najprawdopodobniej z silanem z utworzeniem reaktywnego monomerycznego kompleksu wodorkowego itru, który jest aktywnym katalizatorem reakcji hydrosililowania. Potwierdzeniem na taki przebieg procesu jest tworzenie się w roztworze bardzo nietrwałego kompleksu wodorkowego itru oraz  $\text{PhSiH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  w reakcji  $[\text{Y}(\text{tbmp})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n]$  z  $\text{PhSiH}_3$ , co pokazały wyniki jądrowego rezonansu magnetycznego. Dalszy proponowany przebieg cyklu katalitycznego jest analogiczny do tego zaproponowanego przez Tilleya i Gountcheva dla procesu hydrosililowania olefin na bis(sililoamidowym) kompleksie wodorkowym itru [36]. Zakłada on szybką nieodwracalną insercję olefiny do wiązania metal-wodór z utworzeniem kompleksu alkilowego, który następnie reaguje z silanem z utworzeniem sililowanego produktu i odtworzeniem kompleksu wodorkowego. Potwierdzeniem tego jest wynik uzyskany w reakcji 1-heksenu z  $[\text{Lu}(\text{etbmp})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2]$  w  $\text{C}_6\text{D}_6$ , wskazujący na insercję olefiny i powstanie kompleksu *n*-heksylowego lutetu.

W badaniach wykorzystałem szereg terminalnych monoolefin, charakteryzujących się różnymi właściwościami sterycznymi i elektronowymi podstawników przy atomie węgla wiązania podwójnego. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono duży wpływ podstawników na przebieg, szybkość i selektywność procesu hydrosililowania terminalnych monoolefin (Schemat 4, Tabela 2). W przypadku terminalnych olefin z podstawnikami alifatycznymi zaobserwowano powstawanie z wysoką selektywnością (92–99%) produktów addycji *anti*-Markownikowa (addycja 1,2). Jedynie z 3,3-dimetylbut-1-enem w 25 °C nie zaobserwowano reakcji hydrosililowania. W przeciwieństwie do alifatycznych olefin w reakcji  $\text{PhSiH}_3$  ze styrenem dominującą okazała się addycja Markownikowa z utworzeniem (1-fenetylo)fenylosilanu z 97% selektywnością. Stwierdzono również brak reakcji styrenu z  ${}^n\text{BuSiH}_3$ , prawdopodobnie ze względu na obecność dużych przestrzennie grup  ${}^n\text{Bu}$ . Silna preferencja styrenu do insercji do wiązania metal-wodór z utworzeniem produktu 2,1-addycji jest zjawiskiem obserwowanym również dla innych układów katalitycznych [65-68]. Tworzenie się produktu addycji typu Markownikowa w reakcji fenylosilanu ze styrenem można przypisać koordynacji  $\eta^n$  pomiędzy kwasem Lewisa/elektrofilowym centrum metalicznym a elektronami  $\pi$  styrenu, kierującej reakcję insercji w stronę formy  $\alpha$ -fenyloalkilowej. Taka stabilizacja metalu ziem rzadkich poprzez pierścień aromatyczny znajduje szereg potwierdzeń w publikacjach naukowych dotyczących kompleksów benzylowych czy arylowych [14,29]. Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników

stwierdzono tworzenie się kompleksu 2-fenylloetylowego lutetu, Lu(etbmp){CH(Ph)CH<sub>3</sub>}(THF)] w reakcji [Ln(etbmp)(μ-H)(THF)]<sub>2</sub> ze styrenem.



**Schemat 4.** Hydrosylilowanie terminalnych monoolefin [H2].

**Tabela 2.** Reakcja hydrosylilowania monoolefin katalizowana bisfenolanowym kompleksem itru, [Y(tbmp)(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>n</sub>] (2)<sup>a</sup>.

Nr	Olefina	Silan	T [°C]	t [h]	Konwersja [%] <sup>b</sup>	Udział regioizomerów [%]	
						1,2 <sup>d</sup>	2,1 <sup>d</sup>
1	<sup>t</sup> BuCH=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	25	24	0		
	<sup>t</sup> BuCH=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	50	48	93	>99	<1
2	<sup>t</sup> BuCH=CH <sub>2</sub>	<sup>n</sup> BuSiH <sub>3</sub>	50	54	92	98,5	1,5
3	<sup>t</sup> BuCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	50	37	88	92	8
4	<sup>n</sup> PrC(Me)=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	60	41	85	>99	<1
5	CyCH=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	50	21	99	>99	<1
6	Me <sub>3</sub> SiCH=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	50	21	99	85	15
7	PhCH=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	50	35	94,5 <sup>c</sup>	3	97
8	PhCH=CH <sub>2</sub>	<sup>n</sup> BuSiH <sub>3</sub>	50	120	0		
9	Ph <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	50	21	0		
10	PhC(Me)=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	60	20	8	100	
11	PhCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	PhSiH <sub>3</sub>	50	20	99	93,5	6,5
12	PhCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<sup>n</sup> BuSiH <sub>3</sub>	50	69	91	95	5

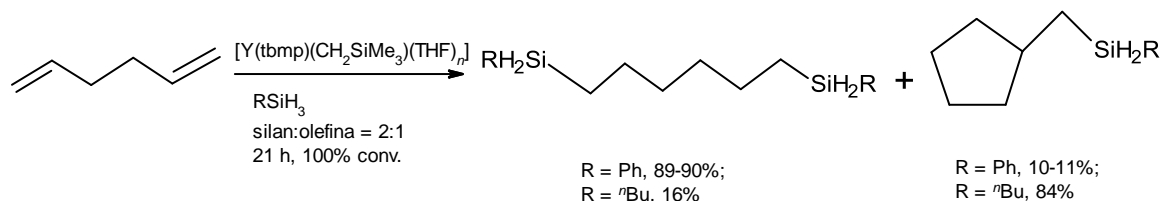
<sup>a</sup> Warunki reakcji: 0,0136 mmol kat. (2,3 %mol), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, stosunek molowy substrat/prekursor 40:1, silan:olefina = 1,02–1,04. <sup>b</sup> Na podstawie <sup>1</sup>H NMR. <sup>c</sup> Około 3% niezidentyfikowanych produktów ubocznych. <sup>d</sup> Stosunek regioizomerów wyliczono poprzez integrację odpowiednich sygnałów rezonansowych SiH<sub>2</sub> w widmie <sup>1</sup>H NMR.

Uzyskane wyniki hydrosylilowania allilobeznenu i winylcykloheksanu wskazują, że zarówno wydłużenie łańcucha alkilowego, jak i brak pierścienia aromatycznego skutkuje tworzeniem się produktów 1,2-addycji. W przypadku α-metylostyrenu efekty steryczne uniemożliwiają oddziaływanie pomiędzy atomem itru a pierścieniem aromatycznym, blokując reakcję z PhSiH<sub>3</sub>, na co wskazuje niska konwersja olefiny na poziomie zaledwie 8%, przy wysokiej selektywności w kierunku produktu 1,2-addycji (100%). Podobnie ze względu na obecność



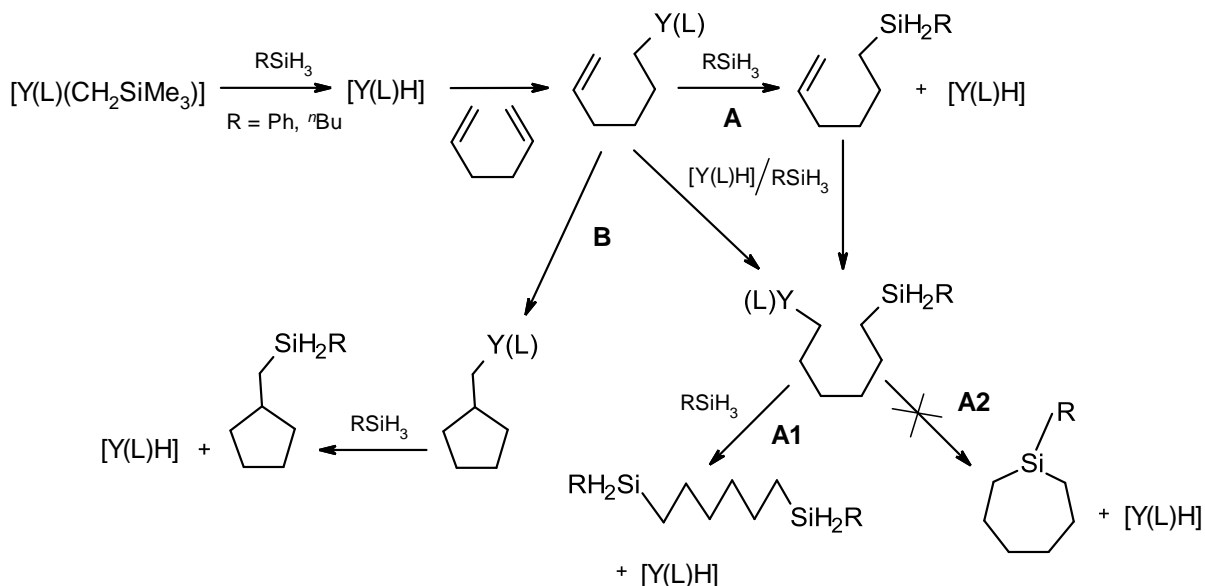
dużych podstawników przy atomie węgla wiązania podwójnego, nie zaobserwowano produktów reakcji z *trans*-1,2-difenyloetylenem i 1,1-difenyloetylenem.

Poza addycją silanów do monoolefin, badałem również reakcję hydrosililowania dienów i zaproponowałem mechanizm addycji fenylo- i *n*-butylosilanu do 1,5-heksadienu katalizowanej przez kompleks itru,  $[Y(\text{tbmp})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n]$  (**2**). W przeciwieństwie do katalizatorów opartych na metalach grupy 8, kompleksy metali ziem rzadkich prowadzą do innych produktów hydrosililowania 1,5-heksadienu [69-71]. W pierwszym przypadku, w zależności od stosunku dienu do silanu, typu silanu i katalizatora, dominują głównie liniowe produkty, takie jak 5-heksenylosilan, 1,5-heksadienylosilan i 1,6-bis(sililo)heksan czy cykliczny silacykloheptan. Hydrosililowanie na metalach ziem rzadkich generalnie biegnie natomiast poprzez intramolekularne utworzenie wiązania C–C i powstanie (sililometylo)cyklopentanu [13-15,27,33-35]. W reakcji addycji fenylosilanu do 1,5-heksadienu w 50 °C, katalizowanej przez kompleks **2**, zaobserwowałem jako główny produkt 1,6-bis(fenylosililo)heksan (90%) oraz (fenylosililometylo)cyklopentan (10%) (Schemat 5). Interesujące okazały się wyniki analogicznej reakcji z *n*-butylosilanem, wskazujące na odwrotną selektywność reakcji addycji i powstanie cyklicznego produktu (84%). Zaproponowałem mechanizm reakcji hydrosililowania 1,5-heksadienu, katalizowanej przez kompleks **2**, który to mechanizm został pokazany na Schemacie 6.



**Schemat 5.** Hydrosililowanie 1,5-heksadienu [**H2**].

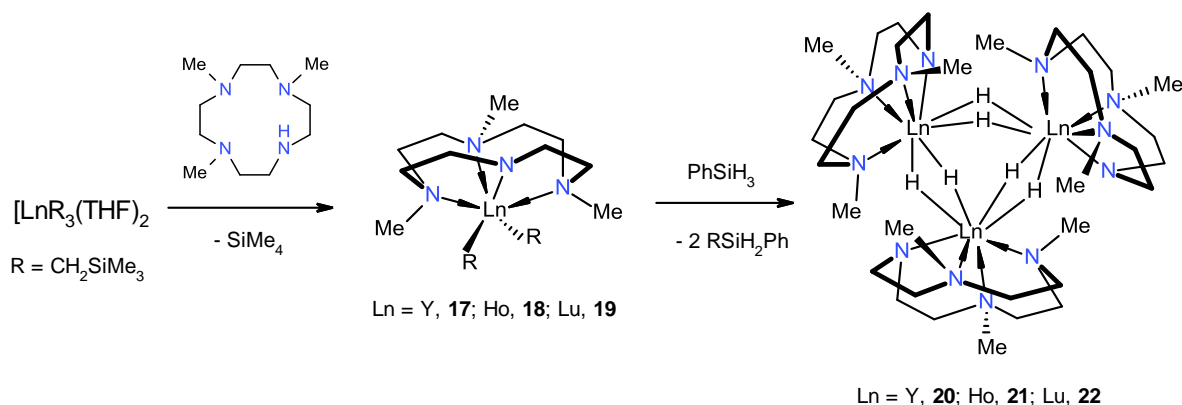
Analogicznie do reakcji hydrosililowania monoolefin, w pierwszym etapie następuje zainicjowanie katalitycznego cyklu z utworzeniem kompleksu wodorkowego. Addycja niezgodna z regułą Markovnikowa (*anti*-Markovnikowa) prowadzi do pośredniego kompleksu 5-heksenylowego itru, który dalej może reagować według jednej z dwóch konkurujących ścieżek reakcyjnych, **A** i **B**. W przypadku fenylosilanu preferowana jest ścieżka **A** prowadząca do produktu liniowego **A1**. Nie zaobserwowano zamknięcia pierścienia z utworzeniem silacykloheptanu (**A2**). W przeciwieństwie do reakcji z fenylosilanem, w obecności *n*-butylosilanu ma miejsce insercja kompleksu 5-heksenylowego itru prowadząca do kompleksu metylocyklopentylowego itru, który ulega następnie metatezie wiązania  $\sigma$  z *n*-butylosilanem z utworzeniem (*n*-butylosililometylo)cyklopentanu. Ta zupełnie różna reaktywność obu silanów może być wytłumaczona wolniejszym atakiem większego przestrzennie *n*-butylosilanu na związek 1-heksenyłowy itru. Ponadto, pewną rolę może dodatkowo odgrywać intramolekularna (labilna) koordynacja swobodnego wiązania podwójnego i kwasu Lewisa, jakim jest centrum itrowe [72].



**Schemat 6.** Proponowany mechanizm hydrosililowania 1,5-heksadienu na kompleksie  $[Y(tbmp)(CH_2SiMe_3)(THF)_n]$  (**2**)  $[H_2]$ .

Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie badań wykazałem, że niestabilne fragmenty alkilowe i wodorkowe metali ziem rzadkich mogą być z powodzeniem stabilizowane za pomocą wielokleszczowych ligandów bisfenolowych typu  $[OSO]/[OSSO]$ , a powstałe kompleksy wodorkowe są aktywnymi i selektywnymi katalizatorami reakcji addycji silanów do wiązania podwójnego mono- i diolefin.

Realizując cele pracy naukowej, poszukiwałem również innych ligandów, które pozwoliłyby na stabilizację fragmentów wodorkowych metali ziem rzadkich bez dodatkowego udziału zasad Lewisa oraz badałem reaktywność uzyskanych kompleksów wodorkowych w reakcji hydrosililowania olefin. Efektem tych poszukiwań było wytypowanie do badań makrocyclicznego, monoanionowego liganda typu  $[NNNN]$ , 1,4,7-trimetylo-1,4,7,10-tetraazacyklododekanu ( $Me_3TACDH$ ), posiadającego odpowiednie właściwości steryczne [73]. Wyniki tych badań zostały opublikowane w Journal of the American Chemical Society, jednak ze względu na brak możliwości uzyskania oświadczeń wszystkich współautorów publikacja ta została z przyczyn formalnych usunięta z cyklu habilitacyjnego. Pozostaje ona jednak w ścisłym związku z tematyką tego cyklu, dlatego krótkie omówienie rezultatów tych badań znalazło się w niniejszym autoreferacie. W serii eksperymentów, w których materiałem wyjściowym były (trimetylosililo)metylowe kompleksy itru, holmu i lutetu,  $[Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2]$  otrzymano ze stosunkowo dobrą wydajnością dialkilowe kompleksy,  $[Ln(Me_3TACD)(CH_2SiMe_3)_2]$  ( $Ln = Y$ , **17**;  $Ho$ , **18**;  $Lu$ , **19**) (Schemat 7). W reakcji alkilowych kompleksów stabilizowanych ligandem  $Me_3TACD$  z fenylsilanem lub wodorem otrzymano diwodorkowe kompleksy,  $[Ln(Me_3TACD)(\mu-H)_2]_3$  ( $Ln = Y$ , **20**;  $Ho$ , **21**;  $Lu$ , **22**) (Schemat 7).



**Schemat 7.** Synteza kompleksów alkilowych i wodorkowych metali ziem rzadkich z ligandem typu [NNNN].

Kompleks itru scharakteryzowano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, jest on rzadkim przykładem kompleksu wodorkowego z trzema centrami lantanowca. Kompleks **20**, podobnie do analogicznego kompleksu alkilowego, posiada geometrię każdego ośmiokoordynacyjnego centrum metalicznego odpowiadającą kwadratowemu antypryzmatowi. Został on otrzymany jako pojedynczy izomer, co pozostaje w zgodzie z wynikami rezonansu magnetycznego NMR, wskazującymi na tylko jeden rodzaj makrocyklu TACD i zachowaną trinuklearną strukturę w roztworze. Wykazano dużą aktywność kompleksu diwodorkowego itru **20** w reakcji hydrosililowania olefin, w przypadku addycji fenylosilanu do 1-heksenu w 60 °C uzyskano po 7 h (*n*-Hex)PhSiH<sub>2</sub> z 85% selektywnością i około 10% (*n*-Hex)<sub>2</sub>PhSiH przy dłuższych czasach reakcji. Ponadto, w reakcji addycji fenylosilanu do 1,5-heksadienu uzyskano 100% konwersję i bardzo dobrą selektywność, głównym produktem reakcji był 1,6-bis(fenylosililo)heksan (90–95%). Zaobserwowano również tworzenie się fenylosilacykloheptanu (5–10%) i brak (fenylosililometylo)cyklopentanu, zazwyczaj będącego głównym produktem hydrosililowania 1,5-heksadienu na katalizatorach opartych na lantanowcach.

#### **Badania addycji wodoru do wiązania podwójnego na układach niklowych i niklowych modyfikowanych cerem [H4-H9]**

W prowadzonych badaniach dotyczących addycji wodoru do wiązania podwójnego (uwodornienia) skupiłem się na uwodornieniu olejów roślinnych i na aspektach tego procesu istotnych z technologicznego punktu widzenia, takich jak poprawa selektywności *cis/trans* komercyjnego katalizatora niklowego [**H4**,**H5**,**H7**], poprawa szybkości uwodornienia oleju rzepakowego tłoczonego na zimno, zawierającego związki siarki i fosforu będące trucznymi katalizatora niklowego [**H6**], wykorzystanie katalizatora niklowego do procesu otrzymywania stearyny o wysokiej jakości na drodze uwodornienia produktów przerobu biomasy [**H8**], czy badania wpływu ciśnienia wodoru na kinetykę uwodornienia oleju rzepakowego [**H9**].

Pierwszy etap badań dotyczył sprawdzenia wpływu ceru na właściwości fizykochemiczne prekursora i katalizatora niklowego oraz na jego aktywność i selektywność w procesie uwodornienia oleju rzepakowego [H4]. W tym celu otrzymano katalizator niklowo-glinowy NiAlCe\_0.3 (23) promotowany niewielką ilością ceru (0,3% wag.), do preparatyki którego wykorzystano drobnoziarnisty prekursor otrzymany metodą współstrącenia, stanowiący pod względem chemicznym mieszaninę zasadowych węglanów niklowo-glinowych o ogólnym wzorze chemicznym:  $Ni_mAl_n(CO_3)_x(OH)_y \cdot xH_2O$ . Przebadano właściwości fizykochemiczne prekursora niklowo-glinowo-cerowego oraz porównano je z właściwościami prekursora pozbawionego ceru. Wyniki wykazały większą powierzchnię właściwą, większą całkowitą objętość porów oraz większą objętość mezoporów prekursora NiAlCe z dodatkiem ceru. Ponadto, stwierdzono, że dodatek ceru obniża temperaturę redukcji NiO w prekursorze z 500–600 °C do 400–500 °C. Przebadano również wpływ 0,3% dodatku ceru do niklowego katalizatora uwodornienia na jego aktywność w reakcji uwodornienia bielonego oleju rzepakowego i selektywność w kierunku izomerów *cis/trans* kwasów tłuszczowych. Wstępne wyniki pokazały, że dodatek ceru obniża aktywność katalizatora niklowego w reakcji uwodornienia oleju rzepakowego, przy czym przy wyższych ciśnieniach rzędu 20 bar różnice w aktywności są najmniejsze i wynoszą około 10%. Jednocześnie, dla katalizatora NiAlCe\_0.3 (23) przy wyższych ciśnieniach zaobserwowano istotny spadek o prawie 20% ilości szkodliwych dla zdrowia izomerów *trans*-C18:1 kwasów tłuszczowych w uwodornionym oleju rzepakowym w porównaniu z analogicznym uwodornieniem na katalizatorze bez dodatku ceru. Biorąc pod uwagę przedstawione wyniki, wskazujące na poprawę selektywności *cis/trans* poprzez wprowadzenie do katalizatora ceru, postanowiłem zbadać wpływ ceru w szerszym zakresie jego zawartości w katalizatorze [H5]. W drugim etapie przebywałem wpływ zawartości ceru na aktywność i selektywność katalizatora niklowo-glinowego w procesie uwodornienia oleju rzepakowego w szerokim zakresie ciśnień wodoru. Do realizacji tego zadania przygotowano serię 4 katalizatorów niklowo-glinowo-cerowych różniących się zawartością ceru: NiAlCe\_0 (24), NiAlCe\_0,36 (25), NiAlCe\_0,56 (26) i NiAlCe\_0,67 (27) (*x* oznacza zawartość ceru w %wag.). Wyniki przeprowadzonych badań właściwości fizykochemicznych prekursorów wykazały, że cer pełni rolę promotora strukturalnego. Zaobserwowano 3-krotny wzrost powierzchni właściwej  $S_{BET}$  dla prekursora o zawartości ceru 0,56% wag. w stosunku do prekursora bez dodatku ceru, będący konsekwencją obserwowanego wzrostu objętości mezoporów. Dalszy wzrost zawartości ceru nie powodował dalszego wzrostu powierzchni właściwej. Wyniki wykazały ponadto, że zwiększenie powierzchni właściwej nie idzie w parze ze wzrostem powierzchni aktywnej niklu, która stosunkowo nieznacznie malała wraz z dodatkiem ceru. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że katalizator niklowo-glinowy promotowany cerem wykazuje dużo większą selektywność *cis/trans* w porównaniu z katalizatorem 24 bez ceru (Tabela 3). Dodatek ceru ma jednak działanie inhibitujące na proces uwodornienia na katalizatorze niklowym, szczególnie pod wyższymi ciśnieniami i przy dużej zawartości ceru. W głębokim uwodornieniu oleju rzepakowego do  $LJ = 70$  na katalizatorze 27 wykazano znaczne obniżenie zawartości izomerów pozycyjnych kwasu elaidynowego (C18:1*trans*) o około 35%.

Ponadto, w porównaniu z katalizatorem bez ceru **24** zaobserwowano mniejszy spadek zawartości frakcji C18:1*cis* oraz mniejszy wzrost zawartości frakcji C18:0. Wyniki te zostały również potwierdzone badaniami zmian profilu kwasów tłuszczowych od czasu uwodornienia dla katalizatora **24** i **27**, uzyskanego pod ciśnieniem 1,5 bar(a).

**Tabela 3.** Uwodornienie oleju rzepakowego na katalizatorze niklowo-glinowym **24** i katalizatorach niklowo-glinowych modyfikowanych cerem **25-27** [H5].

Test	$p$ [bar(a)]	Czas [min]	$A$ [cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /(g Ni·min)]	$k_r$ [(kg oleju)·(g Ni) <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	C18:1 <i>trans</i> [%]	Σ TFA [%]
<b>NiAl_0Ce, 24</b>						
1	2,5	39	3350	0,043	36,2	37,7
2	6,0	19,3	6770	0,089	30,6	32,4
3	11,0	12	11000	0,142	25,1	27,2
4	21,0	7	19050	0,251	22,8	24,8
<b>NiAl_0,36Ce, 25</b>						
5	2,5	38	3440	0,043	32,8	34,5
6	6,0	18	7260	0,092	29,8	31,6
7	11,0	11	12000	0,150	26,0	28,2
8	21,0	9	14815	0,184	18,7	20,8
<b>NiAl_0,56Ce, 26</b>						
9	2,5	40	3270	0,043	32,4	34,3
10	6,0	20,5	6500	0,081	26,9	29,1
11	11,0	14	9430	0,119	24,6	26,6
12	21,0	11	11880	0,147	18,8	20,9
<b>NiAl_0,67Ce, 27</b>						
13	2,5	56	2360	0,030	27,7	30,2
14	6,0	33	3960	0,051	26,4	28,7
15	11,0	16	8250	0,098	23,7	26,0
16	21,0	13	10050	0,123	18,7	20,9

Problematyka izomerów *trans* kwasów tłuszczowych oraz postęp i obecny stan wiedzy dotyczącej metod ograniczenia ilości izomerów *trans* powstających w procesie uwodornienia, a także perspektywy katalitycznego uwodornienia olejów roślinnych zostały szeroko omówione w artykule przeglądowym [H7].

Kolejnym etapem badań była poprawa szybkości uwodornienia olejów tłoczonych na zimno poprzez usunięcie zawartych w nich m.in. związków siarki i fosforu, będących truciznami katalizatora niklowego. Eliminacja trucizn bądź poprawa odporności katalizatora

na zatrucie są ważnymi zagadnieniami technologicznymi. Do głównych trucizn katalizatorów niklowych zalicza się związki siarki, fosforu, bromu, chloru, azotu, izocyjaniany, chlorofil, mydła i metale ciężkie. Większość trucizn koncentruje się na powierzchni katalizatora, obniżając dostępność fazy aktywnej i powodując stopniową dezaktywację katalizatora. W zależności od rozmiaru substancji zatrzymującej i wielkości porów katalizatora, trucizny mogą wchodzić w pory katalizatora i blokować je. W przypadku siarki na skutek interakcji na powierzchni katalizatora niklowego pomiędzy wodorem i związkiem zawierającym siarkę następuje uwolnienie siarki, która reaguje z niklem, redukując przez to powierzchnię niklu, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia aktywności katalizatora. Wraz ze zmniejszającą się zdolnością katalizatora niklowego do uwodornienia, wzrasta jego tendencja do promowania izomeryzacji *cis/trans* [74]. W trakcie uwodornienia oleju rzepakowego tłoczonego na zimno, nie poddanego procesowi rafinacji, katalizator niklowy ulega szybkiej dezaktywacji, co uniemożliwia uwodornienie takiego oleju. Zaproponowałem wstępne oczyszczanie oleju w celu usunięcia związków siarki i fosforu [H6]. W tym celu przebadano 3 dostępne komercyjnie sorbenty: Trisyl firmy Grace (hydrożel krzemionkowy do rafinacji olejów jadalnych), Superior Xtra firmy Tolsa Group (absorbent na bazie kalcynowanych glinianów) i Minclear Active firmy Tolsa Group (kombinacja ziemi krzemionkowej i aktywnego węgla). W testach przy różnej zawartości katalizatora niklowego w zawiesinie reakcyjnej poddano uwodornieniu zarówno olej rzepakowy tłoczony na zimno, jak i olej rzepakowy bielony po procesie rafinacji. W obu przypadkach zaobserwowano wpływ oczyszczania surowca na szybkość procesu jego uwodornienia na drobnoziarnistym katalizatorze niklowym. Wyniki badań pokazują, że oczyszczenie oleju bielonego na krzemionce Trisyl powoduje prawie 50% spadek czasu uwodornienia przy najniższym stężeniu 0,005% mas. niklu w oleju. W przypadku surowego oleju rzepakowego, tłoczonego na zimno nie zaobserwowano wpływu oczyszczania przy użyciu sorbentów Trisyl i Superior Xtra. Szczególnie efektywne okazało się natomiast oczyszczanie surowego oleju na sorbencie Minclear Active, które spowodowało ponad 2-krotne skrócenie czasu uwodornienia.

W następnym etapie badań związanych z addycją wodoru do wiązania podwójnego na katalizatorze niklowym, zaproponowałem metodę otrzymywania stearyny o wysokiej jakości (tj. Lj poniżej 1) na drodze uwodornienia frakcji oleju palmowego (tzw. hard palm stearin) w obecności katalizatora niklowego produkowanego przez INS [H8]. Podjęcie tej tematyki było z jednej strony związane z obserwowanym w ostatnich latach szczególnie intensywnym wzrostem zastosowania stearyny w przemyśle świecarkim, przemyśle tworzyw sztucznych, oponiarskim, farmaceutycznym, kosmetycznym, górniczym i chemicznym, a z drugiej strony z uruchomieniem w 2013 roku przez Zakłady Azotowe Chorzów pierwszej w Polsce instalacji do produkcji stearyny w procesie utwardzania kwasów tłuszczowych. W ramach przeprowadzonych badań sprawdzono wpływ stężenia katalizatora niklowego i ciśnienia na szybkość i głębokość uwodornienia oraz określono energię aktywacji uwodornienia frakcji oleju palmowego na katalizatorze niklowym. W Tabeli 4 przedstawiono właściwości fizykochemiczne otrzymanej stearyny.



**Tabela 4.** Parametry fizykochemiczne stearyny otrzymanej w uwodornieniu frakcji oleju palmowego na przemysłowym katalizatorze niklowym [H8].

Stężenie Ni w zawiesinie, %	Ciśnienie, bar	Konsumpcja			Temperatura topnienia stearyny, °C
		wodoru, cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	L <sub>Wijś</sub>	L <sub>KT</sub>	
0,03	1	740	6,25	-	57,3
0,03	20	930	0,3	0,2	58,9
0,1	20	900	0,6	0	58,9
0,5	20	880	0,8	0	58,9
1,0	20	930	0,3	0	58,9

L<sub>Wijś</sub> – liczba jodowa oznaczona metodą Wijśa, L<sub>KT</sub> – liczba jodowa oznaczona z profilu kwasów tłuszczowych.

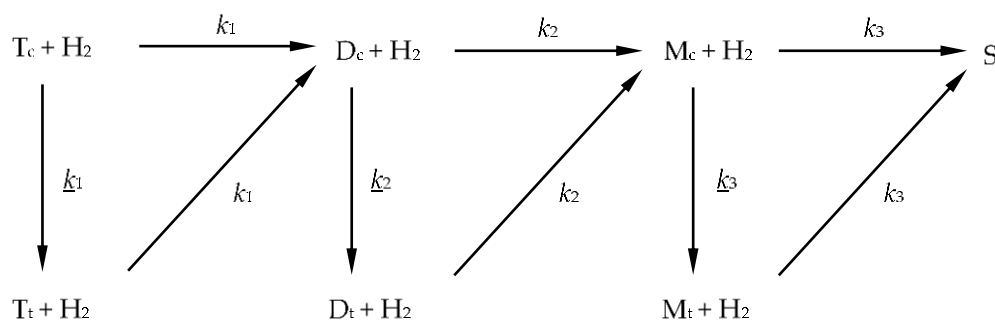
Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazałem, że frakcja oleju palmowego (tzw. hard palm stearin) może stanowić dobry surowiec wyjściowy do przemysłowej produkcji stearyny o wysokiej jakości ( $LJ < 1$ ) na drodze uwodornienia tej frakcji w obecności przemysłowego katalizatora niklowego w zawiesinie. Stwierdzono wpływ ciśnienia wodoru i stężenia katalizatora na szybkość uwodornienia i liczbę jodową uwodornionej frakcji. Proces uwodornienia można optymalnie prowadzić w temperaturze 180 °C, pod ciśnieniem 20 atm i przy stężeniu katalizatora niklowego w przedziale 0,03–0,1% wag. w przeliczeniu na nikiel. Otrzymana stearyna cechuje się bardzo niską LJ poniżej 1, spełniającą najbardziej restrykcyjne wymagania odbiorców stearyny. Wyznaczona energia aktywacji uwodornienia frakcji oleju palmowego na katalizatorze niklowym wynosi 58,5 kJ/mol, co świadczy o stosunkowo dużej aktywności katalizatora INS. Czas uwodornienia frakcji oleju palmowego przy stężeniu katalizatora niklowego w przedziale 0,03–0,1% wag. w przeliczeniu na nikiel wynosi poniżej 90 minut, a zatem mieści się w zakresach stosowanych na instalacjach produkujących stearynę. Dalsze zwiększenie stężenia katalizatora w zawiesinie reakcyjnej powoduje jeszcze większe skrócenie czasu uwodornienia, ale kosztem spadku szybkości procesu w przeliczeniu na gram niklu. Ponadto, stosowanie stężeń katalizatora wyższych niż 0,5% wag. wydaje się nie mieć uzasadnienia ekonomicznego, gdyż skrócenie czasu uwodornienia jest już coraz mniej wyraźne.

Badania uwodornienia frakcji oleju palmowego oraz destylowanych kwasów tłuszczowych (DKT) pochodzących z przerobu tłuszczów zwierzęcych wykonanego na Wydziale Przerobu Tłuszczów Zakładów Azotowych w Chorzowie (wyniki objęte klauzulą poufności) wykazały, że katalizator INS spełnia wszystkie wymagania technologiczne w procesie uwodorniania DKT do stearyny w ZA Chorzów i zaowocowały wdrożeniem katalizatora niklowego produkcji INS w przedmiotowej instalacji [T1].

Z uwagi na fakt, że procesy uwodornienia prowadzi się w warunkach podwyższonego ciśnienia, ważnym aspektem jest wpływ ciśnienia wodoru na kinetykę procesu uwodornienia na katalizatorze niklowym. Istnieje jedynie kilka doniesień literaturowych na ten temat [75,76]. Holser *et al.* przeprowadzili badania uwodornienia oleju sojowego w szerokim zakresie ciśnień, jednakże dane eksperymentalne są bardzo oszczędne [75]. Ponadto, autorzy zastosowali skomplikowany model opisujący proces uwodornienia, biorąc pod uwagę profile



trójglicerydów, a w niektórych eksperymentach stężenie wodoru było niższe od równowagowego. W związku z tym, podjąłem badania zmierzające do określenia wpływu ciśnienia wodoru na szybkość poszczególnych etapów uwodornienia/izomeryzacji na przemysłowym katalizatorze niklowym. W tym celu zaproponowałem uproszczony 3-etapowy model uwodornienia z uwzględnieniem kwasu linolenowego, przedstawiony na Schemacie 8 [H9].



**Schemat 8.** 3-etapowy model uwodornienia oleju rzepakowego z uwzględnieniem kwasu linolenowego (T = C18:3, D = C18:2, M = C18:1, S = C18:0).

W przedstawionym modelu założono, że: a) proces uwodornienia wyjściowego nienasyconego kwasu linolenowego *cis*, Tc do nasyconego kwasu stearynowego zachodzi w 3 etapach, z powstawaniem w wyniku reakcji z wodorem pośrednich nienasyconych KT: dienów D i monoenów M, b) na każdym z etapów forma *cis* może przechodzić w postać *trans* w sposób nieodwracalny, c) na każdym z etapów obie formy kwasu tłuszczowego reagują z wodorem także w sposób nieodwracalny i z identyczną szybkością o stałej kinetycznej  $k_i$ , reakcje te na etapach pośrednich prowadzą do izomeru *cis* nienasyconego kwasu tłuszczowego, a na końcowym etapie do kwasu stearynowego, d) wszystkie reakcje w układzie są pierwszorzędowe względem kwasu tłuszczowego, e) wodór pozostaje w dużym nadmiarze, jego stężenie pozostaje bez zmian podczas procesu uwodornienia, jest ono uwzględnione w stałej szybkości  $k$ . Przedstawionemu schematowi procesu uwodornienia odpowiada układ równań różniczkowych zwyczajnych (1a–1f), opisujący zmiany liczby moli  $n$  kwasów tłuszczowych występujących w układzie przy zmianie czasu  $t$ , gdzie  $m$  oznacza stężenie niklu w oleju.

$$\frac{1}{m} \frac{dn_{Tc}}{dt} = -k_1 \cdot n_{Tc} - \underline{k}_1 \cdot n_{Tc} \quad (1a)$$

$$\frac{1}{m} \frac{dn_{Tt}}{dt} = -k_1 \cdot n_{Tt} + \underline{k}_1 \cdot n_{Tc} \quad (1b)$$

$$\frac{1}{m} \frac{dn_{Dc}}{dt} = -k_2 \cdot n_{Dc} - \underline{k}_2 \cdot n_{Dc} + k_1 \cdot (n_{Tc} + n_{Tt}) \quad (1c)$$

$$\frac{1}{m} \frac{dn_{Dt}}{dt} = -k_2 \cdot n_{Dt} + \underline{k}_2 \cdot n_{Dc} \quad (1d)$$

$$\frac{1}{m} \frac{dn_{Mc}}{dt} = -k_3 \cdot n_{Mc} - \underline{k}_3 \cdot n_{Mc} + k_2 \cdot (n_{Dc} + n_{Dt}) \quad (1e)$$

$$\frac{1}{m} \frac{dn_{Mt}}{dt} = -k_3 \cdot n_{Mt} + \underline{k}_3 \cdot n_{Mc} \quad (1f)$$

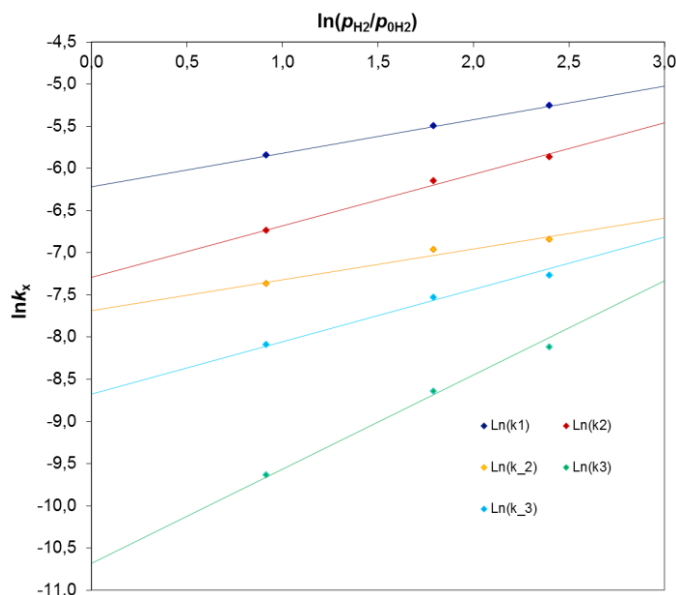
Analityczne rozwiązanie powyższego układu równań pozwala na uzyskanie formuł zależności liczby moli poszczególnych kwasów tłuszczowych od czasu uwodornienia przy założeniu, iż znane są wartości wszystkich stałych szybkości. Natomiast w przypadku badań procesu uwodornienia, gdy z pomiarów uzyskiwane są liczby moli kwasów tłuszczowych w różnych momentach czasu trwania procesu, zależności będące rozwiązaniem układu równań można wykorzystać do określenia stałych szybkości poszczególnych reakcji.

Eksperymentalne dane zawartości kwasów tłuszczowych w uwodornionych próbkach oleju rzepakowego w zależności od czasu uwodornienia i liczby jodowej wykorzystanym do wyznaczenia pozornych stałych szybkości  $k_x$  poszczególnych etapów procesu uwodornienia w zależności od ciśnienia wodoru (Tabela 5). Ze względu na nieobecność izomerów *trans* kwasu linolenowego stała  $k_1$ , odnosząca się do izomeryzacji form C18:3 *cis* do *trans* mogła zostać pominięta jako równa 0.

**Tabela 5.** Wpływ ciśnienia na pozorne stałe szybkości reakcji,  $k_x$ .

Ciśnienie, bar(a)	$k_x, (\text{kg oleju}) \times (\text{g Ni})^{-1} \times \text{min}^{-1}$				
	$k_1$	$k_2$	$\underline{k}_2$	$k_3$	$\underline{k}_3$
1,5	0,469	0,174	0,107	0,0072	0,044
2,5	0,575	0,236	0,126	0,013	0,061
6	0,814	0,425	0,188	0,035	0,107
11	1,04	0,562	0,212	0,059	0,138
21	1,34	0,889	0,281	0,147	0,238

Stałe szybkości pod ciśnieniem atmosferycznym ( $k_{x0}$ ) uzyskałem, stosując następującą zależność:  $k_x = k_{x0} \times (p_{\text{H}_2} / p_{0\text{H}_2})^n$ , dla której równanie liniowe ma postać:  $\ln(k_x) = n \ln(p_{\text{H}_2} / p_{0\text{H}_2}) + \ln(k_{x0})$ , gdzie  $p_{0\text{H}_2} = 1 \text{ bar(a)}$ . Zależność  $\ln k_x$  od  $\ln(p_{\text{H}_2} / p_{0\text{H}_2})$  dla poszczególnych pozornych stałych szybkości przedstawiono na Rysunku 3, wartość współczynnika  $n$  uzyskano z nachylenia prostej, a wartość  $\ln(k_{x0})$  z punktu przecięcia (Tabela 6).



Rysunek 3. Liniowa zależność pomiędzy  $\ln k_x$  i  $\ln(p_{H_2}/p_{0H_2})$ .

Tabela 6. Wartości stałej szybkości  $k_{x0}$  i współczynnika  $n$  dla  $p_{0H_2} = 1$  bar(a).

	$k_1$	$k_2$	$\underline{k}_2$	$k_3$	$\underline{k}_3$
$n$	0,397	0,611	0,365	1,12	0,62
$k_{x0}$	0,399	0,136	0,092	0,0046	0,034

Na podstawie uzyskanych pozornych stałych szybkości określiłem wpływ ciśnienia na selektywność linolową ( $S_{23} = k_2/k_3$ ), linolenową ( $S_{12} = k_1/k_2$ ) oraz na indeks izomeryzacji ( $S_i = (k_2 + k_3)/mk_r$ ,  $k_r$  – całkowita stała szybkości procesu). Ze wzrostem ciśnienia zaobserwowano wzrost wszystkich stałych szybkości dla poszczególnych etapów uwodornienia. Największy wzrost zaobserwowano w przypadku stałej szybkości uwodornienia monoenu do kwasu stearynowego, co skutkuje znacznym spadkiem selektywności linolowej katalizatora niklowego. Ponadto, zaobserwowano równoczesny spadek szybkości izomeryzacji *cis/trans*, czego dowodem jest dwukrotny spadek wartości indeksu izomeryzacji  $S_i$ . Zaproponowany kinetyczny model został pozytywnie zweryfikowany poprzez porównanie teoretycznych zawartości poszczególnych frakcji kwasów tłuszczowych z danymi eksperymentalnymi dla dwóch ciśnień 1,5 i 6 bar(a) w zakresie liczb jodowych 95–70. Uzyskano szczegółowe informacje dotyczące ilościowego wpływu ciśnienia wodoru na szybkość poszczególnych etapów uwodornienia/izomeryzacji w uwodornieniu oleju rzepakowego na przemysłowym katalizatorze niklowym, w szczególności do jakiego stopnia wzrastające ciśnienie wodoru ułatwia uwodornienie kosztem izomeryzacji *cis/trans*.

### Podsumowanie – elementy nowości naukowej i główne osiągnięcia pracy habilitacyjnej

- Ustalono, że niestabilne fragmenty alkilowe i wodorkowe metali ziem rzadkich mogą być stabilizowane poprzez wprowadzenie do sfery koordynacyjnej wielokleszczowych ligandów typu [OSO] lub [OSSO]. Scharakteryzowano strukturę uzyskanych kompleksów alkilowych i wodorkowych w stanie stałym i w roztworze, wykazując zmienną strukturę w roztworze (fluxional behaviour), spowodowaną procesem odwracalnej dysocjacji/koordynacji THF [H1-H3].
- Zbadano w szerokim zakresie reaktywność kompleksów  $[\text{Ln}(\text{L})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n]$  i  $[\text{Ln}(\text{L})(\mu\text{-H})(\text{THF})_n]_2$  w reakcjach stechiometrycznych, wykazując dominującą insercję do wiązania Ln–H. Scharakteryzowano w roztworze uzyskane niestabilne kompleksy alkilowe, np. kompleks *n*-heksylowy lutetu w reakcji z 1-heksenem [H1-H3].
- Stwierdzono duży potencjał katalityczny kompleksów wodorkowych skandu, itru i lutetu z ligandami typu [OSO] i [OSSO] w reakcji addycji silanów do wiązania podwójnego olefin. Przeprowadzone badania addycji silanów ( $\text{PhSiH}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  i  ${}^n\text{BuSiH}_3$ ) do 1-heksenu wykazały największą aktywność kompleksu wodorkowego itru,  $[\text{Y}(\text{tbmp})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n]$ , we wszystkich reakcjach osiągnięto wysoki stopień przereagowania (91–100%) oraz wysoką selektywność (98–99%) w kierunku addycji 1,2, w której przyłączenie atomu krzemu następuje do terminalnego atomu węgla [H1-H3].
- Określono wpływ podstawników przy wiązaniu podwójnym olefiny na regioselektywność addycji. W przypadku terminalnych olefin z podstawnikami alifatycznymi zaobserwowano powstawanie z wysoką selektywnością (92–99%) produktów addycji anti-Markovnikowa (addycja 1,2), natomiast w reakcji ze styrenem dominującą okazała się addycja Markovnikowa z utworzeniem (1-fenetylo)fenylosilanu z 97% selektywnością [H2].
- Zaproponowano mechanizm addycji fenylo- i *n*-butylosilanu do 1,5-heksadienu katalizowanej przez kompleks itru,  $[\text{Y}(\text{tbmp})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n]$ . Wykazano obecność 1,6-bis(fenylosililo)heksanu (90%) jako głównego produktu w reakcji addycji fenylosilanu do 1,5-heksadienu oraz stwierdzono odwrotną selektywność w reakcji addycji *n*-butylosilanu do 1,5-heksadienu, w której dominuje cykliczny produkt (*n*-butylosililometylo)cyklopentan (84%) [H2].
- Stwierdzono korzystny wpływ promotora cerowego na selektywność *cis/trans* w procesie addycji wodoru do wiązań podwójnych (uwodornienia) oleju rzepakowego na przemysłowym katalizatorze niklowym. W głębokim uwodornieniu oleju rzepakowego do  $\text{LJ} = 70$  na katalizatorze niklowym wykazano znaczne obniżenie zawartości izomerów pozycyjnych kwasu elaidynowego (C18:1*trans*) o około 35%. Ponadto, w porównaniu z katalizatorem bez ceru zaobserwowano mniejszy spadek zawartości frakcji C18:1*cis* oraz mniejszy wzrost zawartości frakcji C18:0. Dodatek ceru ma jednak działanie inhibitujące na proces uwodornienia na katalizatorze

niklowym, szczególnie pod wyższymi ciśnieniami i przy dużej zawartości ceru [H4,H5,H7].

- Stwierdzono poprawę szybkości uwodornienia surowego oleju rzepakowego tłoczonego na zimno poprzez jego wstępne oczyszczenie na komercyjnie dostępnych sorbentach ze związków siarki i fosforu, będących truciznami katalizatora niklowego. Wyniki badań pokazują, że szczególnie efektywne jest oczyszczanie surowego oleju na sorbencie Minclear Active, które spowodowało ponad 2-krotne skrócenie czasu uwodornienia [H6].
- Zaproponowano metodę otrzymywania stearyny o wysokiej jakości (tj. IJ poniżej 1) na drodze uwodornienia frakcji oleju palmowego (tzw. hard palm stearin) w obecności katalizatora niklowego produkowanego przez INS. Wyznaczono optymalne warunki procesu i stężenie katalizatora niklowego. W oparciu o uzyskane wyniki wdrożono katalizator niklowy INS w Zakładach Azotowych w Chorzowie w procesie uwodornienia do stearyny frakcji destylowanych kwasów tłuszczowych [H8, T1].
- Zbadano wpływ ciśnienia wodoru na szybkość poszczególnych etapów uwodornienia oleju rzepakowego na przemysłowym katalizatorze niklowym. W tym celu zaproponowano uproszczony 3-etapowy model uwodornienia z uwzględnieniem kwasu linolenowego. W oparciu o eksperymentalne dane zawartości kwasów tłuszczowych w uwodornionych próbkach oleju rzepakowego w zależności od czasu uwodornienia i liczby jodowej wyznaczono pozorne stałe szybkości poszczególnych etapów procesu uwodornienia w zależności od ciśnienia wodoru. Na podstawie uzyskanych pozornych stałych szybkości określono wpływ ciśnienia na selektywność linolową, linolenową oraz na indeks izomeryzacji. Zaproponowany model pozytywnie zweryfikowano poprzez porównanie teoretycznych zawartości poszczególnych frakcji kwasów tłuszczowych z danymi eksperymentalnymi dla dwóch ciśnień 1,5 i 6 bar(a) w zakresie liczb jodowych 95–70 [H9].

### Cytowana literatura

1. T. Hiyama, T. Kusumoto w *Comprehensive Organic Synthesis*; B.M. Trost, Ed.; Pergamon Press: Oxford, UK, 1991; Vol. 8, Rozdział 3, str. 12.
2. B. Marciniec w *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1992.
3. I. Ojima, Z. Li, J. Zhu w *Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Z. Rappoport, Y. Apeloig, Eds.; Wiley: Chichester, U.K., 1998; Vol. 2, str. 1687.
4. B. Marciniec w *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; B. Cornils, W.A. Herrmann, Eds.; Wiley: Weinheim, Germany, 2002; Vol. 1, str. 491.
5. J.L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* (1957) 79, 974.
6. J.L. Speier, D.E. Hook (Dow Corning Corp.) US Patent 2,823,218.
7. R. Anwender w *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed.; B. Cornils, W.A. Herrmann, Eds.; Wiley: Weinheim, Germany, 2002; Vol. 2, str. 974.
8. G.A. Molander, J.A.C. Romero, *Chem. Rev.* (2002) 102, 2161.
9. J. Gottfriedsen, F.T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.* (2006) 250, 2347.
10. F.T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.* (2006) 250, 2511.
11. T. Sakakura, H.-J. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 40.
12. G.A. Molander, M. Julius, *J. Org. Chem.* (1992) 57, 6347.
13. S. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* (1994) 35, 8177.
14. P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* (1995) 117, 7157.
15. G.A. Molander, P.J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* (1995) 117, 4415.
16. G.A. Molander, J. Winterfeld, *J. Organomet. Chem.* (1996) 524, 275.
17. G.A. Molander, W.H. Retsch, *J. Am. Chem. Soc.* (1997) 119, 8817.
18. G.A. Molander, C.P. Corrette, *Organometallics* (1998) 17, 5504.
19. G.A. Molander, E.E. Knight, *J. Org. Chem.* (1998) 63, 7009.
20. H. Schumann, M.R. Keitsch, J. Winterfeld, S. Mühle, G.A. Molander, *J. Organomet. Chem.* (1998) 559, 181.
21. G.A. Molander, E.D. Dowdy, B.C. Noll, *Organometallics* (1998) 17, 3754.
22. H. Schumann, M.R. Keitsch, J. Demtschuk, G.A. Molander, *J. Organomet. Chem.* (1999) 582, 70.
23. A.Z. Voskoboynikov, A.K. Shestakova, I.P. Beletskaya, *Organometallics* (2001) 20, 2794.
24. P.-F. Fu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2006) 243, 253.
25. A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* (2001) 20, 4869.
26. Z. Hou, Y. Zhang, O. Tardif, J. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) 123, 9216.
27. O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Tetrahedron* (2003) 59, 10525.
28. A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* (2004) 2245.
29. D. Robert, A.A. Trifonov, P. Voth, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* (2006) 691, 4393.

30. S. Arndt, J. Okuda, *J. Chem. Rev.* (2002) 22, 1953.
31. J. Okuda, *Dalton Trans.* (2003) 2367.
32. W.E. Piers, D.J.H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* (2002) 233–234, 131
33. Y. Horino, T. Livinghouse, *Organometallics* (2004) 23, 12.
34. M. Rastätter, A. Zulus, P.W. Roesky, *Chem. Commun.* (2006) 874.
35. M. Rastätter, A. Zulus, P.W. Roesky, *Chem. Eur. J.* (2007) 13, 3606.
36. T.I. Gountchev, T.D. Tilley, *Organometallics* (1999) 18, 5661.
37. B.R. Elvidge, S. Arndt, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* (2006) 890.
38. K. Takaki, K. Sonoda, T. Kousaka, G. Koshiji, T. Shishido, K. Takehira, *Tetrahedron Lett.* (2001) 42, 9211.
39. C. Ruspic, J. Spielmann, S. Harder, *Inorg. Chem.* (2007) 46, 5320.
40. W. Normann, *Brit. Pat.* (1903) 1515.
41. E.S. Jang, M.Y. Jung, D.B. Min, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* (2005) 1, 22.
42. A. Beers, R. Ariaansz, D. Okonek w *Trans fatty acids* (A.J. Dijkstra, R.J. Hamilton, W. Hamm, Eds.), Blackwell Publishing, 2008.
43. R.D. O'Brien w *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, CRC Press LLC, 2004.
44. M.W. Balakos, E.E. Hernandez, *Cat. Today* (1997) 35, 415.
45. B. Gutsche, H. Rößler, S. Würkert, *Heterogeneous Catalysis in Oleochemistry w Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Ed.), Wiley-VCH, 2008, rozdział 14.10.4.4.
46. R. Brockmann, G. Demmering, U. Kreutzer, M. Lindemann, J. Plachenka, U. Steinberner w *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, piąta edycja, Wiley-VCH, Weinheim, 1987, 1-34.
47. H. Niewiadomski, *Technologia tłuszczów jadalnych*, WNT Warszawa, 1993.
48. F. Mena, A. Mena, J. Treton, B. Mena, *J. Food Sci.* (2013) 78, 377.
49. A. Philippaerts, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2013) 52, 5220.
50. A. Philippaerts, S. Paulussen, A. Breesch, S. Turner, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Sels, P. Jacobs, *Angew. Chem.* (2011) 123, 4033; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2011) 50, 3947.
51. A. Philippaerts, A. Breesch, G. De Cremer, P. Kayaert, J. Hofkens, G. Van den Mooter, P. Jacobs, B. Sels, *J. Am. Oil Chem. Soc.* (2011) 88, 2023.
52. V. Pandarus, G. Gingras, F. Beland, R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.*, (2012) 16, 1307.
53. E. Leclercq, A. Rives, E. Payen, R. Hubaut, *Appl. Catal. A: Gen* (1998) 168, 279.
54. G. Vile, P. Dahler, J. Vecchiotti, M. Baltanas, S. Collins, M. Calatayud, A. Bonivardi, J. Perez-Ramirez, *J. Catal.* (2015) 324, 69.
55. G. Vile, B. Bridier, J. Wichert, J. Perez-Ramirez, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2012) 51, 8620.
56. P. Wang, J. Zhang, Y. Bai, H. Xiao, S. Tian, H. Xie, G. Yang, N. Tsubaki, Y. Han, Y. Tan, *Appl. Catal. A: Gen* (2016) 514, 14.
57. S. Toemen, W.A.W. Abu Bakar, R. Ali, *Bull. Korean Chem. Soc.* (2014) 35, 2349.



58. L. Znak, K. Stołeczki, J. Zielinski, *Catal. Today* (2005) 101, 65.
59. C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Catal.* (1993) 141, 540.
60. T. Toyoda, Y. Nishihara, E.W. Qian, *Fuel Process. Technol.* (2014) 125, 86.
61. A. Alouche, R. Hubaut, J.P. Bonnelle, P. Davies, D. Lambert w *Heterogeneous catalysis and fine chemicals III* (J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, M. Guisnet, G. Pérot, Ed.), Elsevier Science, 1993, str. 235.
62. T.I. Gountchev, T.D. Tilley, *Organometallics* (1999) 18, 5661.
63. H. Ma, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* (2003) 4770.
64. M.C. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* (2002) 41, 2785.
65. A. Zambelli, P. Longo, C. Pellecchia, A. Grassi, *A. Macromolecules* (1987) 20, 2037.
66. B.J. Burger, B.D. Santarsiero, M.S. Trimmer, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* (1988) 110, 3134.
67. J.E. Nelson, J.E. Bercaw, J.A. Labinger, *Organometallics* (1989) 8, 2484.
68. A.M. Lapointe, F.C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* (1997) 119, 906.
69. M. Green, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, C.A. Tsipis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 1519.
70. M. Itoh, K. Iwata, R. Takeuchi, M. Kobayashi, *J. Organomet. Chem.* (1991) 420, C5.
71. F. Kakiuchi, K. Nogami, N. Chatani, Y. Seki, S. Murai, *Organometallics* (1993) 12, 4748.
72. C.P. Casey, S.L. Hallenbeck, J.M. Wright, C.R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* (1997) 119, 9680.
73. J.F. Pilichowski, J.M. Lehn, J.P. Sauvage, J.C. Gramain, *Tetrahedron* (1985) 41, 1959.
74. H.J. Beckmann, *AOCS World Conference on Oilseed and Edible Oil Processing*, Haga (Holandia) wrzesień 1982.
75. R.A. Holser, G.R. List, J.W. King, R.L. Holliday, W.E. Neff, *J. Agric. Food Chem.* (2002) 50, 7111.
76. G.R. List, W.E. Neff, R.L. Holliday, J.W. King, R.A. Holser, *J. Am. Oil Chem. Soc.* (2000) 77, 311.

#### 5. *Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych*

Ukończyłem studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w 2001 roku, uzyskując stopień magistra chemii ze specjalnością chemia środowiska. W 1999 r. w trakcie studiów w ramach programu Socrates-Erasmus odbyłem trzymiesięczny staż w grupie prof. Raya Richardsa w Nitrogen Fixation Laboratory, John Innes Centre, Norwich (UK), gdzie uczestniczyłem m.in. w projekcie pt. „The binding of isocyanides, cyanides and nitric oxide at trithiolate sites” dotyczącym reakcji izocyjanów, cyjanów i tlenku azotu(II) z grupami tritiolanowymi. W stosunkowo krótkim czasie otrzymałem i scharakteryzowałem szereg mono- i binuklearnych kompleksów metali przejściowych, a uzyskane wyniki zaowocowały współautorstwem dwóch artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym (**Zał. 3, pkt IIA, poz. 1–2**). Tematem trzeciego artykułu mojego współautorstwa były kompleksy wanadu z podstawionymi ligandami

hydrazydowymi (**Zař. 3, pkt IIA, poz. 3**). Pracę w Nitrogen Fixation Laboratory łączyłem z zajęciami i wykładami na University of East Anglia (UEA), zdając pomyślnie egzaminy z wybranych przedmiotów studiów.

W 2000 roku w ramach wymiany studenckiej pracowałem przez trzy miesiące w grupie badawczej prof. Dirka Steinborna na Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, gdzie zajmowałem się badaniem reakcji kompleksów heksachlorodiplatynianu(II) i heksachlorodipalladanu(II) 18-korona-6 potasu z olefinami i alkinami w kierunku powstawania kompleksów typu soli Zeisego. Zainteresowanie tą tematyką wynikało z kluczowej roli, jaką zarówno olefiny, jak i alkiny odgrywały i nadal odgrywają w rozwoju chemii metaloorganicznej oraz w katalizie. Potasowy kompleks trichloroplatynianu(II) z etylenem,  $K[PtCl_3(H_2C=CH_2)] \cdot H_2O$ , zwany solą Zeisego był pierwszym metaloorganicznym związkiem metalu przejściowego, a reakcja uwodnienia acetyleny do aldehydu octowego na katalizatorze rtęciowym (Kutscherow, 1881) jest jednym z najstarszych przemysłowych zastosowań kompleksu metaloorganicznego (Wacker Gesellschaft, Hoechst, 1916). Badania prowadzone w grupie prof. Steinborna zapoczątkowały moje zainteresowanie problematyką aktywacji i funkcjonalizacji wiązań wielokrotnych w reakcjach stechiometrycznych i katalitycznych. Badania te stały się przedmiotem mojej pracy magisterskiej pt. „Reactions of the crown ether 18-cr-6 adducts of potassium hexachlorodiplatinate(II), hexachlorodipalladate(II) and tetrachloropalladate(II) with alkynes and olefins”, która miała charakter międzywydziałowy i została napisana w języku polskim i angielskim. Promotorem pracy magisterskiej ze strony macierzystej uczelni, Uniwersytetu Wrocławskiego była prof. dr hab. Anna M. Trzeciak, a ze strony partnera niemieckiego prof. Dirk Steinborn.

W 2001 r. podjąłem studia doktoranckie w grupie badawczej prof. Dirka Steinborna w Instytucie Chemii Nieorganicznej, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg. Pracę doktorską pt. “Chemistry of platinum group metals: from trichloropalladates and iridium vinylidenes to iridium-catalyzed functionalization of alkynes” obroniłem w 2005 r z oceną magna cum laude (z wyróżnieniem). W swojej pracy doktorskiej skupiłem się na dwóch głównych obszarach: a) aktywacji wiązania potrójnego w stechiometrycznych reakcjach na przykładzie reakcji kompleksów irydu z alkinylosilanami z utworzeniem silylowanych winylidenowych kompleksów irydu(I) oraz b) funkcjonalizacji wiązania potrójnego w alkinach na drodze katalizowanej przez związki irydu reakcji addycji alkoholi do wiązania potrójnego. Ze względu na niestabilność termodynamiczną/kinetyczną wielu otrzymanych związków irydu ich preparatyka i analiza wymagała pracy w warunkach wykluczających dostęp nawet śladowych ilości powietrza. Opanowanie technik Schlenka i metodologii pracy w warunkach próżnia/gaz inertny, niezbędne w syntezie metaloorganicznej, pozwoliło mi na planowanie i przeprowadzanie prac eksperymentalnych w ciągu następnych lat pracy naukowo-badawczej.

Uzyskane przez mnie wyniki wykazały w pierwszym etapie, że reaktywny kompleks irydu,  $[IrCl(N_2)(PPh_3)_2]$  może być uniwersalnym kompleksem wyjściowym, z którego w reakcji z alkinylosilanami można otrzymać szereg silylowanych kompleksów winylidenowych irydu(I). Produkt reakcji zależy od własności elektronowych podstawników przy wiązaniu

potrójnym. W przypadku podstawników elektronodonorowych (EDG) oraz słabo elektronoakceptorowych preferowane jest tworzenie się kompleksów winylidenowych, podczas gdy obecność jednego podstawnika silnie elektronoakceptorowego prowadzi do powstania kompleksu  $\eta^2$ -alkinowego, a dwóch silnie elektronoakceptorowych (EWG) podstawników przy węglach wiązania potrójnego do utworzenia się kompleksu iridacyclopentadienowego. Ponadto, przeprowadzone w drugim etapie badania pokazały po raz pierwszy, że związki irydu, na przykładzie heksachloroirydanów, mogą efektywnie katalizować addycję alkoholi do wiązania potrójnego. Zarówno mono- jak i dwupodstawione alkiny, także z grupami silylowymi mogą być przeprowadzone do odpowiednich ketali/acetali z dobrą selektywnością i bez znaczącego udziału reakcji ubocznych. Analiza powstających produktów reakcji wykazała, że regioselektywność addycji silnie zależy od charakteru podstawnika przy wiązaniu potrójnym alkinu, a mianowicie od jego właściwości elektronowych i sterycznych. Preferowana jest addycja alkoholu do atomu węgla z dłuższym łańcuchem alkilowym lub w mniejszym stopniu z podstawnikiem aromatycznym. Obecność grupy alkilowej przy jednym atomie węgla oraz dużych przestrzennie grup, np. *tert*-butylowej lub grup silnie elektronoakceptorowych, np. karboksylowej przy drugim atomie węgla prowadzi do addycji do atomu węgla z podstawnikiem alkilowym z praktycznie 100% regioselektywnością. W tym przypadku, ze względu na stabilizujący efekt ww. grup, zaobserwowano powstawanie trwałych eterów winylowych. Obecność dwóch dużych przestrzennie grup uniemożliwia addycję alkoholu do wiązania potrójnego. W przypadku alkinów z terminalnym atomem wodoru przeprowadzone przez mnie badania wykazały, że w sytuacji, gdy drugi podstawnik ma charakter alkilowy lub aryłowy addycja przebiega zgodnie z regułą Markownikowa, podczas gdy w przypadku podstawników elektronoakceptorowych dominuje addycja *anti*-Markownikowa.

Reasumując, badania zaprezentowane w pracy doktorskiej pokazały, że aktywacja wiązania potrójnego może być zrealizowana poprzez syntezę silylowanych winylidenowych kompleksów irydu(I), wykorzystując reaktywność oferowaną przez wiązanie  $\equiv\text{C}-\text{Si}$ , a addycja alkoholi do alkinów katalizowana na heksachloroirydanach jest efektywną drogą funkcjonalizacji wiązania potrójnego. Heksachloroirydany ze swoim zróżnicowanym potencjałem katalitycznym i tolerancją dla grup funkcyjnych mogą być alternatywą dla układów opartych na platynie czy rtęci. Przedstawione powyżej zagadnienia stanowiły podstawę czterech artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym (**Zał. 3, pkt IIA, poz. 5–8**).

W latach 2008–2010 pracowałem na kontrakcie jako pracownik naukowy w firmie Sumitomo Chemical Co., Ltd. (Sodegaura, Japonia). Moja praca w Petrochemicals Research Laboratory polegała na projektowaniu i syntezie nowych katalizatorów opartych na cyrkonie, hafnie i tytanie z ligandami niemetalocenowymi do procesu polimeryzacji olefin. W trakcie mojego kontraktu zsyntezowałem i scharakteryzowałem szereg nowych katalizatorów do polimeryzacji olefin, a część wyników mojej pracy zostały opublikowane w 2011 roku w *Journal of Organometallic Chemistry* w artykule pt. „Synthesis, structure and  $\alpha$ -olefin

polymerization activity of group 4 metal complexes with [OSSO]-type bis(phenolate) ligands” (Zał. 3, pkt IIA, poz. 10).

1 sierpnia 2010 roku zostałem zatrudniony w Instytucie Nowych Syntez Chemicznych (ówczesnie Instytut Nawozów Sztucznych), a od 1 stycznia 2011 roku jestem zatrudniony na stanowisku adiunkta, pełniąc funkcję zastępcy kierownika Zakładu Katalizatorów. Biorę czynny udział w pracach i projektach badawczych realizowanych w macierzystym Instytucie. Byłem wykonawcą w czterech projektach naukowo-badawczych finansowanych ze źródeł krajowych oraz wykonawcą i koordynatorem w projekcie PO Kapitał Ludzki nr POKL.08.02.01-06-005/12 pt. „PWP Budowa potencjału naukowo-inżynierskiego INS poprzez wdrażanie opracowanych technologii do praktyki przemysłowej” (Zał. 3, pkt IIIJ).

Brałem aktywny udział w 7 konferencjach międzynarodowych oraz 11 konferencjach krajowych, będąc autorem i współautorem 15 prezentacji oraz 3 posterów (Zał. 3, pkt IIIB). Ważnym elementem pracy jest współpraca z przemysłem chemicznym, aktywnie uczestniczę w realizacji szeregu zleceń i umów na prace badawcze (Zał. 3, pkt IIIM). Ponadto, w INS nadzoruję pracownię rentgenograficzną (XRD), prowadząc badania strukturalne prekursorów, katalizatorów, sorbentów i nawozów produkowanych w INS, jak również pochodzących ze zleceń zewnętrznych i współpracy z uczelniami i zakładami przemysłowymi.

Oprócz działalności naukowo-badawczej prowadzę również działalność organizacyjną. Brałem udział w opracowaniu ankiety i regulaminu trybu dokonywania oceny okresowej dorobku naukowego i technicznego pracowników naukowych i badawczo-technicznych INS oraz udział w przeprowadzaniu okresowej oceny ww. dorobku. Jestem autorem opracowanej we wrześniu 2016 roku Strategii HR dla pracowników badawczych w ramach ubiegania się o INS o logo HR Excellence in Research. Ponadto, zasiadam w komisjach rekrutacyjnych do przeprowadzania postępowań konkursowych na stanowiska naukowe w Instytucie Nowych Syntez Chemicznych (2015–2016) oraz prowadzę prace administracyjno-organizacyjne związane ze studiami podyplomowymi pt. „Inżynieria chemiczna i procesowa” prowadzonymi przez Politechnikę Warszawską dla pracowników INS.

W trakcie pobytu podoktoranckiego w Instytucie Chemii Nieorganicznej na Politechnice w Akwizgranie istotną część mojej pracy stanowiła działalność dydaktyczna. W latach 2006–2008 sprawowałem opiekę naukowo-techniczną nad pracami magisterskimi oraz prowadziłem w języku niemieckim laboratorium z „Chemii ogólnej i analitycznej”. Obecnie sprawuję opiekę nad studentami odbywającymi krótkoterminowe staże i praktyki w Zakładzie Katalizatorów w INS, a także jestem współorganizatorem cyklicznych pokazów chemicznych dla dzieci organizowanych przez INS w Puławskim Parku Naukowo-Technologicznym.

## 6. Plany naukowo-badawcze

Moje plany naukowe są związane z kontynuacją badań dotyczących procesów uwodornienia produktów przerobu biomasy, w szczególności olejów roślinnych i związków furanowych, na katalizatorach niklowo-glinowych, niklowo-glinowych modyfikowanych metalami ziem rzadkich oraz katalizatorach miedziowo-cynkowo-glinowych typu hydrotalkitu. Chciałbym kontynuować prace dotyczące wpływu promotora cerowego na szybkość poszczególnych etapów uwodornienia i izomeryzację *cis/trans*. Wprowadzenie katalizatora niklowego do nowego przemysłowego procesu uwodornienia destylowanych kwasów tłuszczowych pokazało, że możliwe jest rozszerzenie zastosowania tego katalizatora produkowanego w INS. Z tego względu zamierzam również prowadzić badania nad nowymi zastosowaniami katalizatora niklowego w procesach uwodornienia produktów przerobu biomasy, np. furfuralu.

## 7. Wykaz dorobku naukowego

7.1. Zestawienie osiągnięć naukowych z podziałem na: oryginalne prace twórcze, artykuły przeglądowe, popularno-naukowe, monografie, prace, komunikaty konferencyjne i patenty

Rodzaj osiągnięcia	Liczba publikacji	IF <sup>a)</sup>	Suma punktów MNiSW <sup>b)</sup>
<b>Oryginalne prace twórcze</b> opublikowane w czasopismach z bazy JCR	29	90,03	900
<b>Rozdziały w monografii</b>	1	-	-
<b>Ogółem oryginalne prace twórcze</b>	<b>30</b>	<b>90,03</b>	<b>900</b>
Materiały konferencyjne:			
a) Konferencje międzynarodowe			
- komunikaty i referaty	5		
- postery	2		
b) Konferencje krajowe			
- komunikaty i referaty	10		
- postery	1		
Patenty:			
- przyznane	-		
- zgłoszenia	1		
<b>Ogółem dorobek naukowy</b>	<b>49</b>	<b>90,03</b>	<b>900</b>

a) Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania

b) Suma punktów za publikacje wg ujednoliconego wykazu czasopism MNiSW z dnia 18.12.2015

7.2. Zestawienie liczbowe czasopism, w których opublikowano prace naukowe

Rodzaj publikacji	Liczba	IF <sup>a)</sup>	Suma punktów MNiSW <sup>b)</sup>	Liczba cytowań (15.11.2016)
Canadian Journal of Chemistry	1	1,144	20	3
Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions	3	9,258	120	49
Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures	1	0,349	15	2
Zeitschrift für Anorganische Chemie	1	1,20	20	6
Journal of Organometallic Chemistry	2	4,716	60	27
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical	3	9,029	90	14
Journal of the American Chemical Society	1	8,091	40	60
Coordination Chemistry Reviews	1	10,566	50	63
Organometallics	1	3,815	35	33
Applied Catalysis A: General	5	18,18	200	29
Applied Catalysis B: Environmental	1	8,328	45	1
Catalysis Today	1	3,309	35	4
Przemysł Chemiczny	4	1,50	60	-
Materials Research Bulletin	1	2,435	30	-
Fuel Processing Technology	1	3,847	40	-
Catalysts	1	2,964	25	-
Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis	1	1,265	15	-
<b>Razem</b>	<b>29</b>	<b>90,03</b>	<b>900</b>	<b>291</b>

a) Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania

b) Suma punktów za publikacje wg ujednoliconego wykazu czasopism MNiSW z dnia 18.12.2015

7.3. Sumaryczne zestawienie dorobku naukowego

Mój dorobek naukowy obejmuje łącznie **49** publikacji, z czego **39** przypada na okres po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Na dotychczasowy dorobek składa się **28** oryginalnych prac twórczych (w tym **28** z bazy JCR), **1** artykuł przeglądowy w czasopiśmie z bazy JCR, **1** rozdział w monografii posiadającej numer ISBN, **15** komunikatów i referatów (w tym **5** na konferencjach międzynarodowych i **10** na konferencjach krajowych), **2** postery na konferencjach międzynarodowych, **1** poster na konferencji krajowej, **1** zgłoszenie patentowe.

#### 7.4. Wartość naukowa dorobku publikacyjnego

- Liczba publikacji ogółem **30**, w tym **29** publikacji naukowych z listy JCR przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora 4 publikacje po uzyskaniu stopnia doktora 26 publikacji
- Sumaryczny *impact factor* (IF) według Journal Citation Report (JCR):  
sumaryczny IF z roku wydania: **90,03**  
sumaryczny IF\* z roku 2014/2015: **106,33**  
średni IF na pracę z roku wydania: **3,00**  
średni IF na pracę z roku 2014/2015: **3,54**
- Sumaryczna punktacja wg ujednoliconego wykazu czasopism MNiSW z dnia 18.12.2015: **900**
- Indeks Hirscha według bazy ICI Web of Science na dzień 15.11.2016: **8**
- Liczba cytowań według bazy ICI Web of Science na dzień 15.11.2016: **291** (bez autocytowań **279**)

Marcin Konkol