

**STRUKTURA I REAKTYWNOŚĆ ZWIĄZKÓW
ALKOKSY-CYNKOWYCH JAKO
INICJATORÓW/KATALIZATORÓW
POLIMERYZACJI ESTRÓW CYKLICZNYCH**

STRUCTURE AND REACTIVITY OF ALKOXY-ZINC
COMPOUNDS AS INITIATORS/CATALYSTS IN THE
POLYMERIZATION OF CYCLIC ESTERS

Rafał Petrus^{a*}, Józef Utko^b, Piotr Sobota^c

^a *Politechnika Wroclawska Wydział Chemiczny
ul. Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław*

^b *Uniwersytet Wroclawski, Wydział Chemii
ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

^c *Sieć Badawcza Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii
ul. Stabłowicka 147, 54-066 Wrocław*

**e-mail: rafal.petrus@pwr.edu.pl*

Abstrakt

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Polilaktyd – znaczenie, właściwości fizykochemiczne i metody syntezy

1.1 Metody otrzymywania

1.2 Stereoselektywna polimeryzacja laktydów

1.3 Właściwości fizykochemiczne polilaktydów

2. Cynkowe inicjatory polimeryzacji laktydów

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr Rafał Petrus ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w 2008 r., w tej samej jednostce otrzymał stopień doktora nauk chemicznych w 2013 r. W latach 2014-15 zatrudniony był na stanowisku asystenta naukowego we Wrocławskim Centrum Badań EIT+. Od 2017 związany jest z Wydziałem Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. W chwili obecnej zatrudniony jest na stanowisku adiunkta w Katedrze Biochemii Biologii Molekularnej i Biotechnologii PWr. Realizowane przez niego badania koncentrują się na otrzymywaniu nowych, zdefiniowanych strukturalnie heterometalicznych alkoksylanów/aryloksylanów, które wykorzystywane są jako inicjatory lub katalizatory w reakcjach syntezy biodegradowalnych poliestrów alifatycznych i związków organicznych o znaczeniu przemysłowym.



<https://orcid.org/0000-0001-7572-3252>

Dr hab. Józef Utko ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w 1972 r. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał na macierzystym Wydziale w 1984 r., a doktora habilitowanego w 2012 r. Jego aktywność naukowa koncentruje się na syntezie związków koordynacyjnych wykorzystywanych jako składniki katalizatorów polimerizacji olefin.



<https://orcid.org/0000-0001-5218-3564>

Prof. dr hab. Piotr Sobota ukończył studia chemiczne na Wydziale Matematyczno-fizyczno-chemicznym Uniwersytetu Wrocławskiego w 1966 roku. Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskał w roku 1973, habilitował się w roku 1978, a tytuł profesora nauk chemicznych otrzymał w roku 1989. W latach 1980-2012 kierował Zespołem Aktywacji Małych Cząsteczek i Kinetyki na Uniwersytecie Wrocławskim. Był również konsultantem naukowym Dow Chemical Company (USA). W latach 2009-2019 był Dyrektorem R&D firmy farmaceutycznej HASCO-Lek. Obecnie pracuje w Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii PORT we Wrocławiu.



<https://orcid.org/0000-0002-4364-2957>

ABSTRACT

This review focuses on advances in the synthesis and structural chemistry of zinc alkoxide compounds for use in the catalytic ring-opening polymerization (ROP) of lactides (LAs). This route was used for the preparation of lactic acid based polymers – referred to as polylactides (PLAs). These polyesters have ecofriendly properties such as renewability, biocompatibility, and biodegradability, and are therefore among the most promising green polymers. PLAs have found numerous specialty applications in the biomedical industry, such as biodegradable screws and sutures, scaffolds for tissue engineering, matrices for controlled drug delivery systems, and environmentally friendly food-packaging materials. In industry, PLAs were synthesized by bulk polymerization of LA using tin(II) alkoxides synthesized in situ from tin(II) 2-ethylhexanoate. The toxicity associated with most tin compounds is a considerable drawback in the case of biomedical applications. There has therefore been much research devoted to finding well-defined complexes of high activity containing biologically benign metals. In this context, zinc alkoxides are very attractive non-toxic initiators for the synthesis of polymers that could be used in medical and environmental fields. The most broadly applied representations of zinc initiators for ROP of LA are zinc carboxylates, β -diketonates, β -diketiminates, phenolates and bisphenolates, trispyrazolyl- and trisindazolyl-borates, heteroscorpionates, aminophenolates, Schiff base, and iminealkoxylates. The mentioned above initiators were classified and analyzed in the context of their coordination chemistry and revealed catalytic activity in the ROP of LA. The review contains only pioneering/groundbreaking works that allowed for setting new research paths for each of the described groups of initiators, showing how this theme has changed over the last several decades.

Keywords: zinc alkoxides, polylactide, polymerization, lactide, lactic acid

Słowa kluczowe: związki alkoksykowe cynku, polilaktyd, polimeryzacja, laktyd, kwas mlekowy

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

acac	– anion acetyloacetonianowy
Ar	– grupa arylowa
BDI	– anion β -diketoiminowy
Bn	– grupa benzyłowa
BnOH	– alkohol benzyłowy
Bu	– grupa butylowa
CL	– kaprolakton
Et	– grupa etylowa
LA	– laktyd
LAc	– kwas mlekowy
Me	– grupa metylowa
M_n	– średnia liczbowa masa cząsteczkowa
M_v	– średnia masa cząsteczkowa z pomiarów osmometrycznych
ⁿ BuOH	– n-butanol
OAc	– grupa octanowa
Oct	– grupa oktanianowa
O ⁱ Pr	– grupa izopropoksyłowa
OR	– grupa alkoksylowa
OSiPh ₃	– grupa trifenylosilanowa
O ^t Bu	– grupa t-butoksyłowa
PDI	– współczynnik polidispersji, z ang. <i>Polydispersity Index</i>
PDLA	– poli-D-laktyd
PDLLA	– poli-D,L-laktyd
Ph	– grupa fenylowa
PLA	– polikwas mlekowy, polilaktyd
PLLA	– poli-L-laktyd
Pr	– grupa propylowa
R	– grupa alkilowa
ROP	– polimeryzacja z otwarciem pierścienia, z ang. <i>Ring-Opening Polymerization</i>
T _c	– temperatura krystalizacji
T _g	– temperatura zeszklenia
THF	– tetrahydrofuran
T _m	– temperatura topnienia

WPROWADZENIE

Związki alkoksyłowe cynku odgrywają znaczącą rolę w wielu dziedzinach nauki. Dobór odpowiednich ligandów funkcyjnych może wpływać na ich właściwości fizykochemiczne, reaktywność i aktywność biologiczną. W chemii materiałowej wykorzystywane są jako prekursorzy nanocząstek ZnO o szerokim spektrum zastosowań optoelektronicznych [1, 2]. Właściwości elektroluminescencyjne aryloksylowych związków cynku mają wpływ na to, że doskonale wpisują się w nurt badań z zakresu elektroniki molekularnej oraz fotoniki [3, 4]. W badaniach biologicznych już dawno zwrócono uwagę na ich właściwości przeciwbakteryjne [5, 6] i przeciwgrzybiczne [7, 8]. Kompleks cynku z tlenkiem 2-pirydynotolu [Zn(Pyr)₂]₂ jest aktywnym składnikiem wielu szamponów przeciwłupieżowych, w tym m.in. Head & Shoulders [9]. W biochemii z powodzeniem wykorzystywane są jako modelowe układy naśladujące działanie enzymów [10, 11] lub jako znaczniki miejsc fosforylacji w białkach [12]. Natomiast w farmakologii kompleksy cynku z hydroksypironami od wielu lat badane są jako związki insulinonaśladowcze lub hepatoprotekcyjne [13, 14].

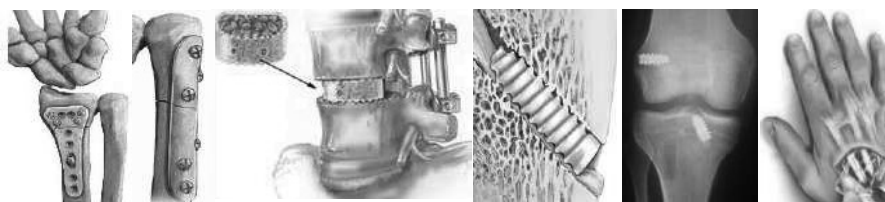
Ze względu na wyjątkowe właściwości katalityczne związki alkoksyłowe cynku stosowane są jako katalizatory enancjoselektywnej alkilacji aldehydów, asymetrycznej epoksydacji α,β -nienasyconych ketonów, dekarboksylacji kwasów karboksylowych oraz jako inicjatory kopolimeryzacji epoksydów z CO₂, polimeryzacji eterów i estrów cyklicznych [15]. W ciągu ostatnich dwudziestu lat szczególną uwagę skupiono na wykorzystaniu tej grupy związków w syntezie materiałów poliestrowych. Olbrzymie zainteresowanie tymi polimerami związane jest z ich szerokimi możliwościami aplikacyjnymi w przemyśle, gdzie stosowane są jako materiały biomedyczne lub tworzywa termoplastyczne. Dodatkowym czynnikiem zwiększającym zainteresowanie tą grupą polimerów jest zdolność do degradacji hydrolitycznej lub biologicznej oraz możliwość otrzymywania niektórych monomerów ze źródeł odnawialnych. Ekologiczny aspekt poliestrów powoduje, że doskonale wkomponowują się one w realizowany od wielu lat program „zielonej chemii”. W grupie najczęściej otrzymywanych polimerów, obok polikaprolaktonu, poliglikolidu, polidioksanonu i poliwęglanu trimetyleny ważne miejsce zajmuje polilaktyd, którego produkcja stanowi 40 % wszystkich polimerów biodegradowalnych.

1. POLILAKTYD – ZNACZENIE, WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I METODY SYNTEZY

Polilaktyd, polikwas mlekowy (PLA) jest termoplastycznym poliestrem alifatycznym, otrzymywanym przez polimeryzację kwasu mlekowego (LAc) lub jego cyklicznego dimeru – laktydu (LA). W literaturze naukowej PLA ze względu na odnawialny charakter surowców i zdolność do biodegradacji określane jest mianem polimeru „podwójnie zielonego” lub tworzywa XXI wieku [16]. PLA jest

najbardziej zaawansowanym technologicznie polimerem biodegradowalnym. Materiały wykonane z PLA wykazują właściwości zbliżone do poliolefin.

Podwaliny pod metody przetwarzania kwasu mlekowego stworzyli Gay-Lussac i Pelouze, którzy w swej pionierskiej pracy z 1833 r. opisali otrzymywanie LA [17]. W toku zainicjowanych badań Pelouze dwanaście lat później otrzymał PLA w wyniku polikondensacji LAc [18]. Pierwsze doniesienia o katalitycznej polimeryzacji LA przy użyciu $ZnCl_2$ pochodzą z pracy Bischoff'a i Waldena z 1894 r. [19]. Znaczący postęp w tej dziedzinie badań dokonał się dopiero w 1932 r. za sprawą firmy DuPont, która otrzymała PLA metodą polimeryzacji LA w obecności K_2CO_3 [20]. Badania DuPont zostały zwieńczone opatentowaniem w 1954 r. technologii otrzymywania zw. procesem Carothers'a [21]. Jednak nieadekwatność metody do zastosowania w skali przemysłowej, trudności z otrzymywaniem polimeru wysokocząsteczkowego i wysoki koszt produkcji spowodowały, że PLA po uzyskaniu akceptacji FDA na początku lat siedemdziesiątych stosowany był głównie w medycynie jako implanty ortopedyczne, nici chirurgiczne, protezy naczyń i arterii, systemy uwalniania leków [22, 23]. Przykłady polilaktydowych aplikacji medycznych przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Implanty chirurgiczne wykonane z PLA [24-26]

Figure 1. Surgical implants made from PLA [24-26]

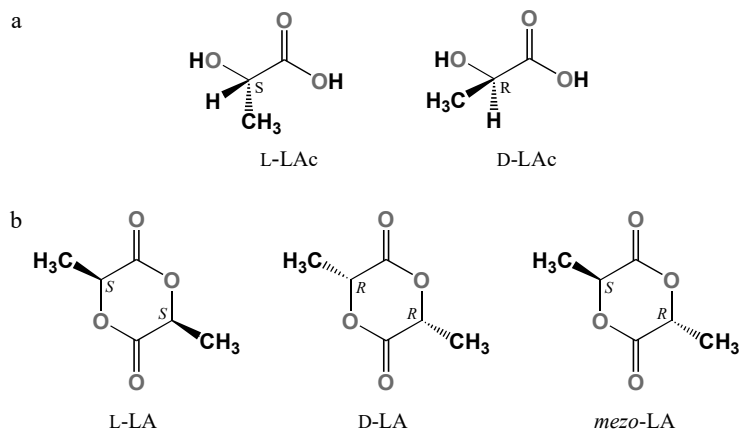
Na szeroką skalę na rynek tworzyw sztucznych PLA został wprowadzony w połowie lat dziewięćdziesiątych za sprawą firmy Cargill. Obecnie roczna produkcja PLA na świecie wynosi ok. 180 tys. ton, z czego blisko 80% wytwarza firma Nature Works. Jego cena na rynkach europejskich oscyluje w granicach 2 - 5 euro za kg. PLA znalazł szereg nowych zastosowań w sektorze spożywczym, kosmetycznym, odzieżowym i rolnictwie, gdzie używany jest do produkcji: toreb kompostowych, opakowań i folii żywnościowych, naczyń jednorazowego użytku, mat osłonowych, folii ogrodnich i włókien tekstylnych (Rysunek 2) [27, 28].



Rysunek 2. Opakowania produktów spożywczych i przedmioty codziennego użytku wykonane z PLA [29]
Figure 2. Food packaging and everyday items made from PLA [29]

1.1. METODY OTRZYMYWANIA

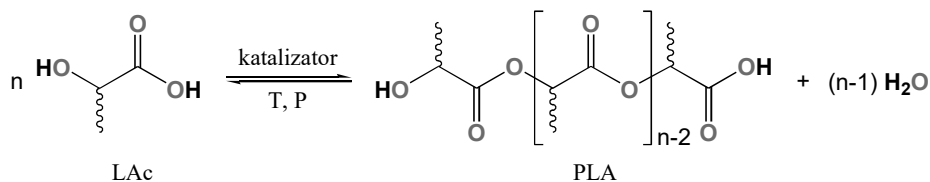
PLA na skalę przemysłową wytwarza się dwiema metodami: bezpośredniej polikondensacji kwasu mlekowego i polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP, z ang. *Ring-Opening Polymerization*) LA. Podstawowym surowcem do syntezy PLA jest LAC otrzymywany metodą biotechnologiczną z surowców roślinnych w wyniku hydrolizy enzymatycznej skrobi do glukozy, połączonej z bakteryjną fermentacją [30]. Największą szybkość i wydajność fermentacji osiągnięto wykorzystując bakterie z rodzaju *Lactobacillus*, których gatunki umożliwiają otrzymanie enancjomerów L-LAc, D-LAc (Rysunek 3a) lub mieszaniny obu o różnym składzie procentowym [31]. W technologii opracowanej przez Cargill Dow ze skrobi kukurydzianej otrzymuje się kwas mlekowy zawierający 99.5% izomeru L [32]. LA otrzymywany jest metodą termicznej (190 – 210 °C) depolimeryzacji oligomerów kwasu mlekowego pod niskim ciśnieniem (0,01 – 0,02 MPa) w obecności katalizatorów metalicznych [33]. Ze względu na obecność dwóch centrów chiralności w cząsteczce, LA występuje w formie trzech diastereoizomerów: L-LA, D-LA oraz *mezo*-LA. Jako substratu w reakcjach ROP używa się również mieszaniny racemicznej oznaczanej skrótem *rac*-LA (Rysunek 3b).



Rysunek 3. Stereoizomery a) kwasu mlekowego: L-LAc i D-LAc; oraz b) laktydu: L-LA, D-LA, *meso*-LA
 Figure 3. Stereoisomers of a) lactic acid: L-LAc i D-LAc; b) lactide: L-LA, D-LA, *meso*-LA

1.1.1. Bezpośrednia polikondensacja kwasu mlekowego

Metoda polega na stopniowej polimeryzacji LAc w obecności katalizatora w temperaturze 150 – 180 °C (Rysunek 4).



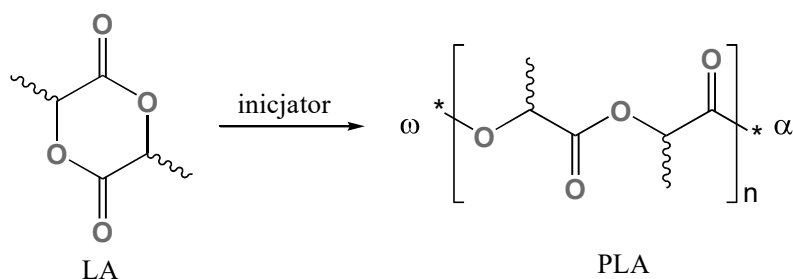
Rysunek 4. Polikondensacja LAc
 Figure 4. LAc polycondensation

Z uwagi na odwracalny charakter polikondensacji usuwanie wody z układu determinuje wzrost łańcucha i zwiększenie stopnia przereagowania. Bezpośrednia polikondensacja LAc prowadzi do otrzymania produktów o niewielkim ciężarze cząsteczkowym ($M_n = 2 - 10$ kDa) i o bardzo wąskim zakresie zastosowań. Dlatego też niskocząsteczkowy PLA zamieniano w wysokocząsteczkowy w wyniku sprzęgania pojedynczych łańcuchów za pomocą aktywnych grup końcowych [34]. W 1994 japoński koncern Mitsui Chemicals, wykorzystując polikondensację LAc w wysoko wrzącym rozpuszczalniku organicznym połączoną z azeotropowym usuwaniem wody i dodatkowym osuszaniem zawracanego rozpuszczalnika, opracował technologię syntezy wysokocząsteczkowego PLA na skalę przemysłową [35]. Największą wydajność reakcji i najwyższe masy molowe, dochodzące do

wartości $M_n = 300$ kDa, uzyskano stosując katalizatory cynowe: pył Sn, SnO, halogenki i karboksylany Sn(II) [36].

1.1.2. Polimeryzacja z otwarciem pierścienia

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia LA jest najbardziej efektywną metodą syntezy PLA, umożliwiającą otrzymanie materiałów o kontrolowanym ciężarze cząsteczkowym, strukturze i niewielkiej dyspersyjności. Produktem ROP LA jest polimer z końcową grupą α -estrową lub karboksylową i ω -hydroksylową (Rysunek 5).



Rysunek 5. Polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROP) LA
Figure 5. Ring-Opening Polymerization of LA

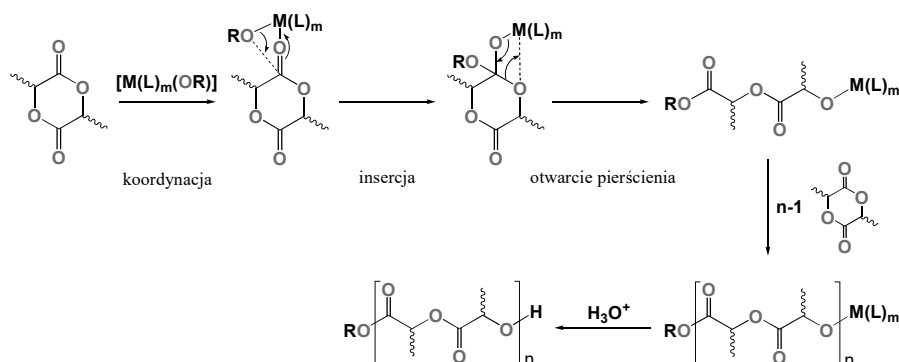
Siłą napędową ROP jest ujemna entalpia procesu (ok. -23 kJ/mol), wywołana uwolnieniem energii naprężenia pierścienia w monomerze w trakcie jego przemiany w jednostkę liniowego poliestru [37, 38]. Polimeryzacja może być prowadzona w roztworze, w masie, w stopie i suspensji, według mechanizmu kationowego, anionowego, koordynacyjno-insercyjnego lub aktywowanego monomeru [39]. W zależności od rodzaju użytego inicjatora otwarcie pierścienia i wzrost łańcucha może następować w wyniku rozerwania wiązania pomiędzy endocyklicznym atomem tlenu a atomem węgla grupy alkilowej (mechanizm kationowy) lub acylowej (pozostałe mechanizmy) [40].

Synteza wysokocząsteczkowego PLA metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia wymaga użycia wysokiej czystości monomeru, gdyż typowe zanieczyszczenia takie jak woda, kwas mlekowy lub mleczanomlekowy są przenośnikami łańcucha i koinicjatorami (grupy -OH) lub inhibitorami (grupy -COOH). W warunkach przemysłowych LA oczyszcza się przez rektyfikację, a następnie krystalizację w masie metodą topnienia strefowego [41].

Ze wszystkich przebadanych inicjatorów polimeryzacji LA, największą wydajność i selektywność procesu, pozwalającą na otrzymanie wysokocząsteczkowych polimerów o kontrolowanych właściwościach fizykoche-

micznych, uzyskano z zastosowaniem kowalencyjnych alkoksylanów Al, Mg, Sn, Ti, Y, Zr i Zn [42].

Zgodnie z mechanizmem koordynacyjno-insercyjnym przedstawionym na Rysunku 6 inicjatorami procesu ROP są związki alkoksylowe metali o ogólnym wzorze $[M(L)_m(OR)]$, gdzie M – kation metalu, L to ligand stabilizujący, a OR to alkoksylowa grupa inicjująca.

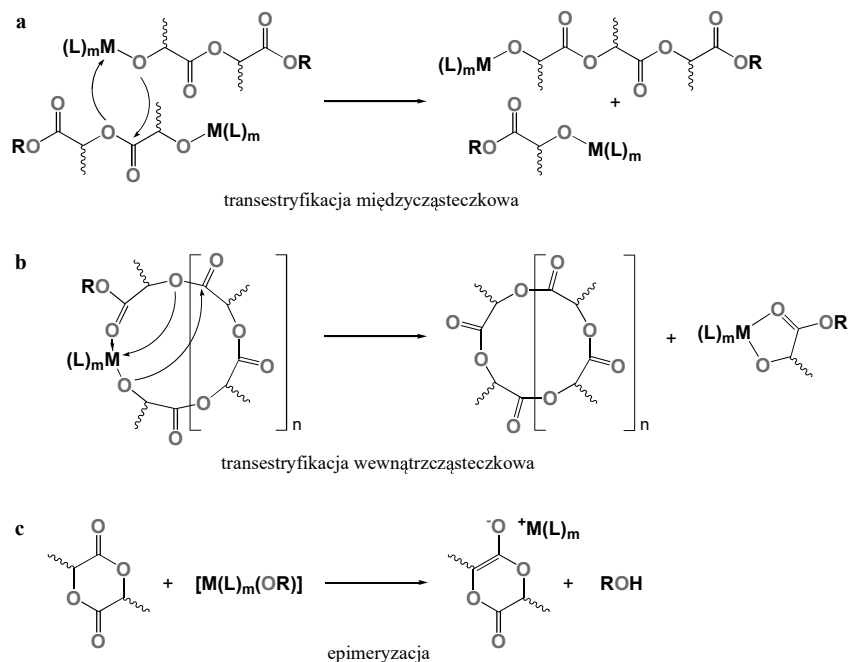


Rysunek 6. ROP LA według mechanizmu koordynacyjno-insercyjnego
Figure 6. ROP of LA by coordination-insertion mechanism

W pierwszym etapie polimeryzacji następuje koordynacja LA poprzez egzocykliczny atom tlenu do M, która powoduje wzrost nukleofilowości grupy inicjującej i elektrofilowości grupy karbonylowej monomeru. W kolejnych etapach reakcji w wyniku insercji LA w wiązanie $M-OR$ inicjatora, dochodzi do zerwania wiązania tlen-acyl i otwarcia pierścienia. Dalsza propagacja zachodzi na alkoksylowych centrach aktywnych, które stanowi łańcuch polimeru kowalencyjnie związany z metalem [43].

Procesowi wzrostu łańcucha makrocząsteczek towarzyszą uboczne reakcje nukleofilowego ataku centrum aktywnego na karbonylowe atomy węgla innej (transestryfikacja międzycząsteczkowa, Rysunek 7a) lub własnej (transestryfikacja wewnątrzcząsteczkowa, Rysunek 7b) makrocząsteczki.

W przypadku silnie zasadowych alkoksylanów obserwuje się również epimeryzację centrum chiralnego LA (Rysunek 7c), której konsekwencją jest zmiana czystości optycznej monomeru, przekładająca się na zmianę taktyczności polimeru [44]. Ze wszystkich reakcji ubocznych towarzyszących ROP najmniej korzystną jest transestryfikacja wewnątrzcząsteczkowa (makrocyclizacja), prowadząca do redukcji ciężaru cząsteczkowego wskutek powstania cyklicznych oligomerów [37].



Rysunek 7. Reakcje uboczne towarzyszące polimeryzacji LA
Figure 7. Side reactions in the ROP of LA

Najczęściej stosowanym inicjatorem polimeryzacji z otwarciem pierścienia jest oktanian cyny(II) $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$, dopuszczony przez FDA do produkcji PLA o zastosowaniach biomedycznych lub przeznaczonych do kontaktu z żywnością [45]. $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ wykazuje wysoką aktywność katalityczną w procesie ROP LA, umożliwia otrzymanie polimerów o wartościach masy cząsteczkowej rzędu 10^6 Da przy ponad 90% konwersji i racemizacji $< 1\%$ w ciągu 2 – 5 h w temperaturze 180 – 210 °C [46].

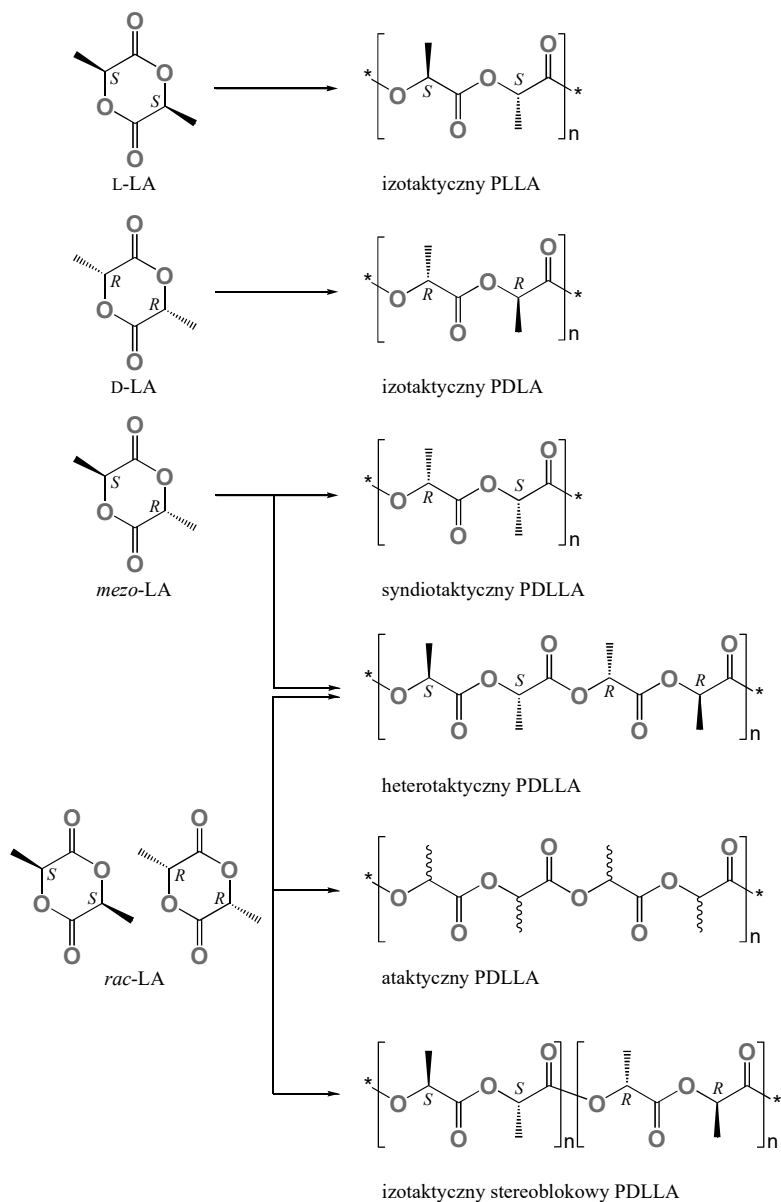
W literaturze wiele uwagi poświęcono wyjaśnieniu mechanizmu polimeryzacji estrów cyklicznych w obecności $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$. Za wiodącą przyjmuje się teorię opracowaną przez Penczka, która postuluje przekształcanie się $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ w alkoksyłowe centra aktywne w wyniku reakcji z hydroksylowym ko-inicjatorem – stanowiącym zanieczyszczenie monomeru (woda, kwas mlekowy) [47]. Potwierdzona na drodze eksperymentalnej w badaniach polimeryzacji LA i CL, inicjowanych alkoksylanami Sn(II), wytwarzanymi w równowagowych reakcjach $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ z $^n\text{BuOH}$ [48].

Główną wadą handlowego inicjatora jest toksyczność cyny, która w trakcie polimeryzacji zostaje wbudowana w łańcuch polimeru, a jej usunięcie przysparza dużych trudności i jest procesem stosunkowo kosztownym i czasochłonnym [49]. W związku z powyższym, w literaturze obserwuje się tendencję do poszukiwania

wysokowydajnych inicjatorów polimeryzacji LA, opartych na nietoksycznych metalach np. Mg, Zn, Ca, Na, K [50, 51]. Głównym czynnikiem ograniczającym zastosowanie tych inicjatorów w procesach przemysłowych jest ich zdolność do wytwarzania materiałów o ciężarze cząsteczkowym (M_n), zazwyczaj nie przekraczającym 100 kDa. W chwili obecnej w procesie otrzymywania wysokocząsteczkowego PLA w skali wielkotonażowej żaden z inicjatorów nie jest w stanie zastąpić $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$.

1.2. STEREOSELEKTYWNA POLIMERYZACJA LAKTYDÓW

Występowanie LA w postaci trzech diastereoizomerów, pozwala otrzymywać polimery o różnorodnej mikrostrukturze ich łańcuchów w zależności od rodzaju użytego monomeru, a w przypadku *mezo*-LA i *rac*-LA również rodzaju inicjatora (Rysunek 8) [52]. Otwarcie pierścienia LA w procesie ROP powoduje jednoczesne przyłączenie do końca rosnącego łańcucha pary asymetrycznych atomów węgla. W celu opisanego rozkładu konfiguracji na ośrodkach asymetrii w łańcuchu polimeru używa się pojęcia taktyczności. Polimeryzacja enancjomeru L-LA lub D-LA prowadzi do uzyskania wyłącznie izotaktycznego PLA, charakteryzującego się identyczną konfiguracją na wszystkich asymetrycznych atomach węgla w łańcuchu. W przypadku poli(L-laktydu) oznaczanego skrótem PLLA jest to konfiguracja $\{SS\}$, a dla poli(D-laktydu), PDLA konfiguracja $\{RR\}$. W stereoselektywnej polimeryzacji *mezo*-LA i *rac*-LA o strukturze powstającego polimeru decyduje chiralność centrum aktywnego, narzucająca stereochemię przychodzącego monomeru lub ostatnia jednostka rosnącego łańcucha, sterująca wprowadzeniem kolejnego monomeru. W wyniku polimeryzacji *mezo*-LA można uzyskać syndiotaktyczny polilaktyd [53] o zmieniającej się na przemian konfiguracji $\{RS\}$ na asymetrycznych atomach węgla lub heterotaktyczny [54] o zmieniającej się na przemian konfiguracji pary asymetrycznych atomów węgla $\{SSRR\}$. Największe zróżnicowanie pod względem strukturalnym otrzymywanych poliesterów daje polimeryzacja *rac*-LA. W zależności od rodzaju użytego inicjatora możliwa jest enancjoselektywna polimeryzacja tylko jednego stereoizomeru, prowadząca do powstania izotaktycznego PLLA lub PDLA [55, 56] albo polimeryzacja obu, dająca izotaktyczny stereoblok [57]. Jeżeli polimeryzacja zachodzi z naprzemienną addycją monomeru L i D to jej skutkiem jest powstawanie heterotaktycznego łańcucha [58]. Natomiast brak stereokontroli nad polimeryzacją prowadzi do powstania ataktycznego polilaktydu o przypadkowej konfiguracji na asymetrycznych atomach węgla.



Rysunek 8. Rodzaje mikrostruktury łańcuchów PLA
 Figure 8. The different microstructures of PLA

1.3. WŁAŚCIWOŚĆ FIZYKOCHEMICZNE POLILAKTYDÓW

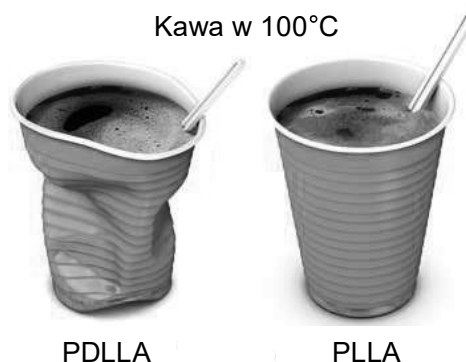
Materiały wykonane z PLA cechuje szeroki zakres właściwości fizykochemicznych i użytkowych, zależnych od struktury i masy molowej polimeru

[59, 60]. Stosunek zawartości izomerów L i D w łańcuchu wywiera istotny wpływ na właściwości reologiczne, szybkość degradacji, zdolność do krystalizacji oraz temperaturę topnienia (T_m) i zeszklenia (T_g) PLA. Izotaktyczny PLLA i PDLA charakteryzują się wysokim stopniem krystaliczności rzędu 45 – 70%, podczas gdy ataktyczny i heterotaktyczny PDLLA są amorficzne o gorszych właściwościach mechanicznych i kilkukrotnie krótszym czasie biodegradacji. Właściwości zbliżone do PLLA wykazuje również krystaliczny, syndiotaktyczny PDLLA. Natomiast mieszanina PLLA i PDLA prowadzi do powstania stereokompleksów o większej wytrzymałości, stabilności termicznej ($T_m = 220 - 240^\circ\text{C}$) i odporności na hydrolizę. Powstawanie stereokompleksów obserwowano również dla stereoblokowego PDLLA [60]. W Tabeli 1 zestawiono najważniejsze parametry fizykochemiczne dla PLLA i ataktycznego PDLLA.

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne PLLA i ataktycznego PDLLA
Table 1. Selected physicochemical properties of PLLA and atactic PDLLA

Wybrane właściwości mechaniczne i fizykochemiczne	PLLA	PDLLA
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	50–70	40–53
Umowna granica plastyczności (MPa)	68–70	49–53
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	1–7	5–7
Moduł Younga (MPa)	3000–4200	3650–4000
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	50–120	84–88
Udarność według Izoda z karbem (kJ/m^2)	3–7	1.5–2
Udarność według Charpy z karbem (kJ/m^2)	10–32	3.5–22
Twardość Rockwella	82–88	72–78
Temperatura zeszklenia ($^\circ\text{C}$)	55–65	50–60
Temperatura krystalizacji ($^\circ\text{C}$)	~123	brak
Temperatura mięknięcia ($^\circ\text{C}$)	170–190	brak
Gęstość (g/cm^3)	1,25–1,29	1,27
Okres biodegradacji (m-ce)	< 24	> 2

Przykład ilustrujący, w jaki sposób dobór monomeru o odpowiedniej konfiguracji może zmieniać właściwości funkcjonalne PLA został przedstawiony na Rysunku 9 [62].



Rysunek 9. Porównanie stabilności termicznej i właściwości użytkowych kubków wykonanych z ataktycznego PDLLA i izotaktycznego PLLA [62]

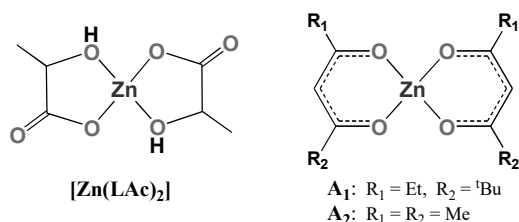
Figure 9. Comparison of thermal and performance properties of coffee cups made from atactic PDLLA and isotactic PLLA [62]

2. CYNKOWE INICJATORY POLIMERYZACJI LAKTYDÓW

Pierwsze próby zastosowania związków cynku jako inicjatorów procesu polimeryzacji estrów cyklicznych sięgają końca XIX wieku [19]. W swej początkowej fazie badania aktywności katalitycznej związków cynku w procesie ROP LA skoncentrowane były wokół pyłu cynkowego [63], ZnO [64], ZnX₂ (X = Cl, Br, I) [65-67], soli cynkowych aminokwasów [68] oraz karboksylanów cynku [69-71], a w szczególności mleczanu cynku ([Zn(LAc)₂]) [72, 73]. Większość z wymienionych inicjatorów, z wyjątkiem karboksylanów cynku z uwagi na brak kontroli nad procesem polimeryzacji, inicjowanie reakcji ubocznych, niską konwersję monomeru i tendencję do otrzymywania niskocząsteczkowych polimerów okazała się mało interesującym obiektem badań. Pył cynkowy obok związków cyny był najczęściej wykorzystywanym inicjatorem ROP w procesach przemysłowych. Jednak dopiero w 1996 Vert i współpracownicy wykazali, że właściwą formą inicjującą polimeryzację jest tworzący się w warunkach reakcji [Zn(LAc)₂] [74], który umożliwiał otrzymanie polimeru o wartości $M_n = 86$ kDa i PDI = 1,8 przy 98% konwersji L-LA w ciągu 144 h w temperaturze 148 °C [75]. Główną wadą [Zn(LAc)₂] był relatywnie długi czas polimeryzacji w porównaniu do [Sn(Oct)₂]. Obecnie pył cynkowy i ZnO wykorzystywane są jako katalizatory wstępnej polikondensacji LAc, a następnie depolimeryzacji niskocząsteczkowych oligomerów PLA w procesie wytwarzania LA [76]. Znaczący wzrost kontroli nad procesem polimeryzacji LA w obecności prostych soli cynku uzyskano poprzez zastosowanie obojętnych ligandów donorowych. Bezwodny octan i trifluorometanosulfonian cynku w obecności 2,2'-bipirydyny i 1,10-fenantroliny

w polimeryzacji *rac*-LA (*rac*-LA/Zn = 500), w temperaturze 150 °C, w czasie 24 – 48 h umożliwiały otrzymanie polimerów o M_n w zakresie 23 – 76 kDa i PDI: 1,6 – 2,0 [77].

Prace Penningsa z początku lat pięćdziesiątych wykazały, że aktywność katalityczna β -diketonianów cynku (Rysunek 10, **A₁** i **A₂**) w polimeryzacji L-LA jest bardzo zbliżona do obserwowanej dla [Zn(LAc)₂] [78, 79]. Inicjator **A₁** w polimeryzacji L-LA przy stosunku molowym reagentów L-LA/Zn = 1000 w temperaturze 110° C w ciągu 190 h prowadził do otrzymania wysokocząsteczkowego PLLA o wartości M_v = 800 kDa. Proces polimeryzacji pozbawiony był jednak kontroli, 15-krotne zwiększenie ilości L-LA w mieszaninie reakcyjnej nie wpływało na wzrost masy cząsteczkowej polimeru, a niewyznaczenie współczynnika polidispersji utrudniało prawidłową interpretację wyniku. Natomiast Iwasa, w polimeryzacji L-LA (L-LA/Zn = 2041) inicjowanej [Zn(acac)₂] (Rysunek 10, **A₂**), w 140 °C, w ciągu 30 min otrzymał polimer o M_n = 20 kDa i PDI = 1,32 przy zaledwie 19% konwersji monomeru. Dodanie do badanego układu molowego równoważnika AlEt₃ skutkowało uzyskaniem 96% konwersji monomeru w ciągu zaledwie 10 min i otrzymaniem polimeru o M_n = 72 kDa oraz PDI = 1,83 [80]. Penczek wykorzystując polimeryzację LA, inicjowaną [Zn(Oct)₂] w obecności ⁿBuOH udowodnił, że centrum aktywne ma postać makroalkoksydanu [81]. Chakraborty wykorzystując [Zn(OAc)₂] w obecności BnOH jako inicjator polimeryzacji L-LA w masie (L-LA/Zn = 200) w temperaturze 145 °C w ciągu zaledwie 8h otrzymał polimer o wartości M_n = 65 kDa i PDI = 1,20 [71].



Rysunek 10. Mleczan cynku i diketoniary cynku (**A₁** – **A₂**)

Figure 10. Zinc lactate and zinc diketonates (**A₁** – **A₂**)

Możliwość łatwego wytwarzania centrów aktywnych koordynacyjno-insercyjnej ROP z prekursorów karboksylanowych, amidkowych lub metaloorganicznych sprawiła, że alkoksylany stały się najbardziej obiecującą i najliczniejszą grupą cynkowych inicjatorów polimeryzacji estrów cyklicznych. Bezpośrednie użycie w polimeryzacji prostych alkoksylanów o ogólnym wzorze [Zn(OR)₂], gdzie R = Me, Et, ⁱPr, ^tBu nastroczało olbrzymich trudności. Ich niska

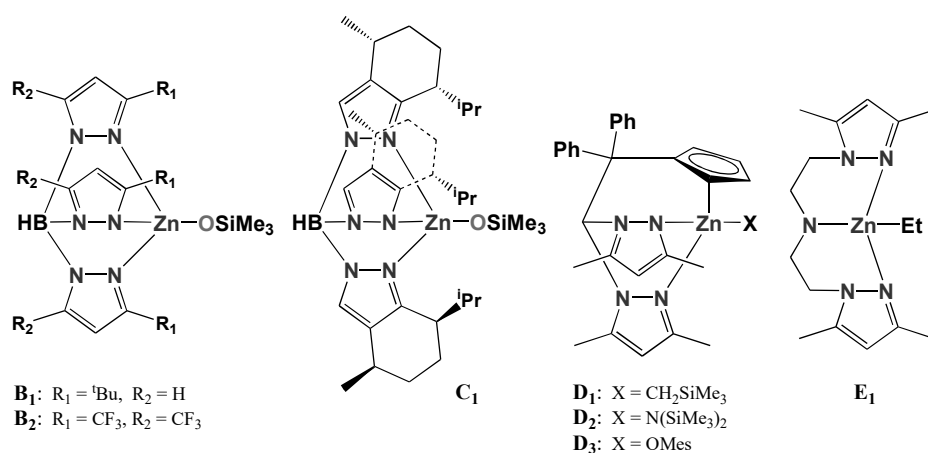
rozpuszczalność i tendencja do tworzenia asocjatorów w roztworze wiązała się z koniecznością zastosowania wysokich temperatur i wydłużenia czasu polimeryzacji, co z kolei miało wpływ na wzrost reakcji ubocznych [42]. Z podobnych względów małym zainteresowaniem cieszyły się inicjatory syntezowane *in situ* w reakcjach $ZnEt_2$ z hydroksyestrami, które umożliwiały otrzymanie w temperaturze 130 °C PDLLA o $M_n = 15,9$ kDa i PDI = 2,7, w czasie 2 h [82]. O ile proste związki alkilo(alkoksylo)cyнку o wzorze $[RZnOR]$ (gdzie $R = Me, Et, ^iPr$) wykorzystywane były z powodzeniem jako inicjatory polimeryzacji ϵ -CL [83] i β -propiolaktonu [84] to w polimeryzacji LA z uwagi na inicjowanie reakcji ubocznych nie odegrały ważniejszej roli. Jednym z nielicznych przykładów ich zastosowań jest użycie $[EtZnO^iPr]$ jako inicjatora kopolimeryzacji L-LA i ϵ -CL [85]. Natomiast w kopolimeryzacji *rac*-LA i ϵ -CL z powodzeniem wykorzystano związek cynku syntezowany w reakcji bis-(bis(trimetylosililo)-amidku) cynku – $[Zn(N(SiMe_3)_2)_2]$ z iPrOH , który umożliwił otrzymanie PLGA o masie cząsteczkowej $M_n = 22 - 27$ kDa i PDI 1,6 – 2,0, w temperaturze 180 °C, w czasie 2 h [86].

Największą kontrolę nad procesem polimeryzacji, w połączeniu z wysoką wydajnością i możliwością syntezy polimerów o określonych właściwościach fizykochemicznych uzyskano stosując heteroleptyczne kompleksy, w których atom centralny stabilizowany był przez stanowiący zawadę przestrzenną dwu lub trzy donorowy ligand kleszczowy. W przypadku związków kompleksowych cynku funkcję taką doskonale spełniały ligandy: trispirazolilo- i trisindazolilo-boranowe, β -diketoiminowe, β -ketoiminowe, aminofenolanowe, zasady Schiffa, fenolany oraz karbeny. Różnorodność struktury ligandów donorowych pozwalała na otrzymanie szerokiej gamy inicjatorów lub ich halogenkowych, amidkowych i metaloorganicznych prekursorów, które w ciele stałym występują w postaci jedno lub wielordzeniowych związków kompleksowych.

Zastosowanie przez Chisholma trójkleszczowych, monoanionowych ligandów trispirazolilo- i trisindazolilo-boranowych [87, 88] do stabilizacji atomu metalu pozwoliło na syntezę dobrze zdefiniowanych, jednordzeniowych zarówno w roztworze jak i w stanie krystalicznym inicjatorów ROP LA, wykazujących preferencje do polimeryzacji formy *mezo*-LA ponad L i D (Rysunek 11, $B_1 - C_1$) [89-91].

Niechiralny inicjator B_1 podobnie jak jego magnezowy odpowiednik umożliwił diastereoselektywną polimeryzację *mezo*-LA z mieszaniny *mezo*- i *rac*-LA w CH_2Cl_2 w temperaturze 22 °C, prowadząc do otrzymania w przewodzie syndiotaktycznego PDLLA. Podczas gdy chiralny inicjator C_1 w tych samych warunkach polimeryzował wszystkie stereozomery z porównywalną szybkością do momentu osiągnięcia 30% konwersji monomeru, po przekroczeniu której bardziej preferowany był ponownie *mezo*-LA. Odkrycie Chisholma wywołało intensywne

rozwój badań nad kompleksami metali z trójkleszczowymi ligandami zawierającymi donorowe ugrupowanie pirazolowe, w wyniku których otrzymano kompleksy heteroskorpionowe oraz bispirazoliloamidowe (Rysunek 11, **D**₁ – **E**₁) [92-95]. Użycie heteroskorpionianów cynku w polimeryzacji *rac*-LA pozwalało na uzyskanie heterotaktycznego lub izotaktycznego polimeru przy czym sam proces wymagał długich czasów reakcji i podwyższonej temperatury [93, 94].



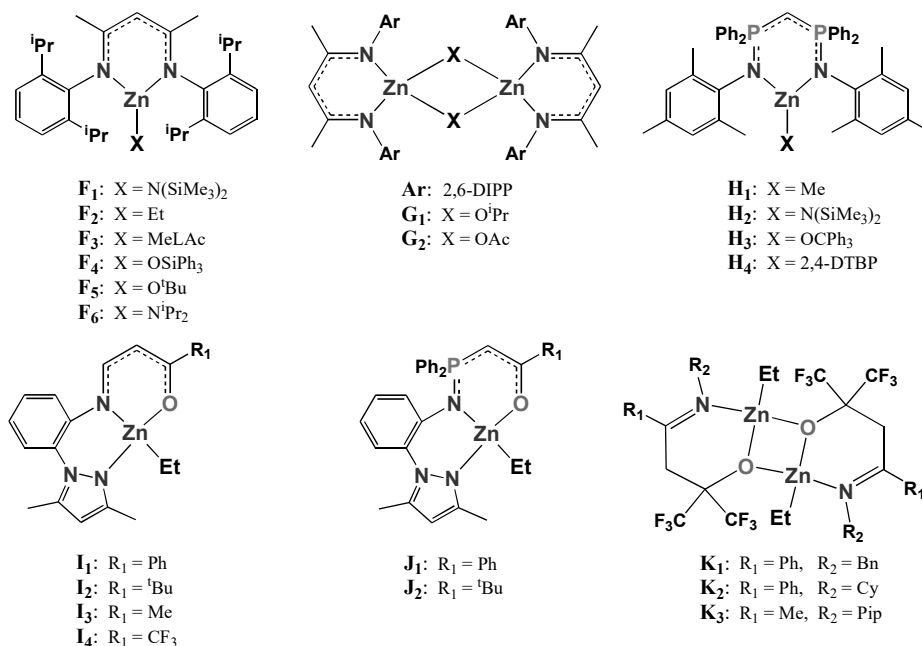
Rysunek 11. Heteroleptyczne związki kompleksowe cynku z tripodalnymi, monoanionowymi ligandami trispirazolilo- i trisindazolilo-boranowymi (**B**₁ – **C**₁), heteroskorpionowymi (**D**₁ – **D**₃) oraz bispirazoliloamidowym (**E**₁)

Figure 11. Heteroleptic zinc compounds with tripodal, monoanionic trispirazolyl- and trisindazolyl-borate (**B**₁ – **C**₁), heteroscorpionate (**D**₁ – **D**₃) and bispyrazolylamide (**E**₁) ligands

Za sprawą przełomowej pracy Coatesa [96], opisującej stereoselektywną polimeryzację *rac*-LA w obecności związku **G**₁ do heterotaktycznego PDLLA, realizowaną przez kontrolę ostatniej jednostki rosnącego łańcucha, pojawiło się ogromne zainteresowanie β -diketoiminowymi związkami kompleksowymi cynku (Rysunek 12) [97-100].

Ten sam zespół badawczy wykazał w polimeryzacji *rac*-LA inicjowanej kompleksami **F**₁, **F**₂, **G**₁, **G**₂ (Rysunek 12), że szybkość polimeryzacji, kontrola jej przebiegu oraz właściwości polimeru w dużym stopniu zależą od rodzaju grupy inicjującej [101]. PLA otrzymany w obecności grupy –N(SiMe₃)₂ i –OAc w przeciwieństwie do –OⁱPr, charakteryzował się niską masą cząsteczkową i dużą polidispersyjnością. W kontekście przedstawionych badań Chisholm udowodnił, że zamiana inicjującej grupy –OⁱPr na –OSiPh₃ (**F**₄) powoduje blisko 400 krotnie wolniejszą polimeryzację, podczas gdy użycie –O^tBu (**F**₅) pozwala osiągnąć zbliżone rezultaty [102]. W oparciu o badania obu zespołów możliwe było ułożenie

szeregu, opisującego zależność szybkości polimeryzacji od rodzaju grupy inicjującej: $O^iPr \geq O^tBu > N^iPr_2 > N(SiMe_3)_2 > OAc > OSiPh_3$.

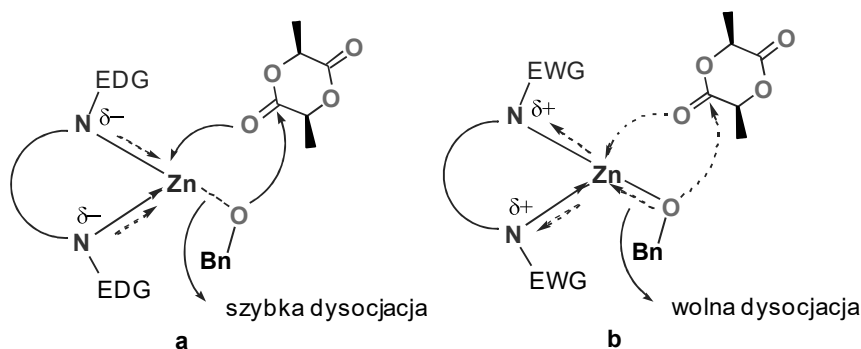


Rysunek 12. Heteroleptyczne związki kompleksowe cynku z ligandami β -diketoiminowymi (**F₁ – G₂**), β -diketoiminofosfinowymi (**H₁ – H₄**), β -ketoiminowymi (**I₁ – I₄**), β -ketoiminofosfinowymi (**J₁ – J₂**) oraz iminoalkoksyłowymi (**K₁ – K₃**)

Figure 12. Heteroleptic zinc compounds with β -diketonate (**F₁ – G₂**), β -diketiminophosphine (**H₁ – H₄**), β -ketoimine (**I₁ – I₄**), β -ketoiminophosphine (**J₁ – J₂**) and iminealkoxy ligands (**K₁ – K₃**)

Kolejnym niezmiernie istotnym odkryciem było udowodnienie, że dla inicjatora **G₁** niewielka zmiana w strukturze liganda taka jak zamiana podstawnika ⁱPr w pierścieniu arylowym na Et lub ⁿPr powoduje w przypadku *rac*-LA pogorszenie stereoselektywności polimeryzacji o ok. 15% i zmniejszenie jej szybkości 13 lub 33-krotnie, a w przypadku *mezo*-LA prowadzi do zmiany taktyczności polimeru [101, 103]. Wpływowi podstawników w pierścieniach arylowych BDI na aktywność polimeryzacji LA wiele uwagi poświęcił również Lin, który dowiódł na przykładzie kompleksów [Zn(OBn)(BDI)], że obecność elektronodonorowych grup w pozycji *ortho* jest kluczem do osiągnięcia wysokiej aktywności katalitycznej. Elektronodonorowe podstawniki (EDG) zmniejszają kwasowość Lewisa atomu cynku, przyczyniając się do osłabienia wiązania Zn–OBn, co sprzyja szybkiej koordynacji i ułatwia insercję LA (Rysunek 13a). Obecność elektronoakceptowych podstawników (EWG) w pierścieniach arylowych ligandów wywołuje odwrotny efekt, wzrost kwasowości atomu centralnego przekłada się na drastyczne obniżenie aktywności katalitycznej

(Rysunek 13b). Zgodnie z przedstawioną teorią zastąpienie 3-metylofenylu na 3-chlorofenyl spowodowało wydłużenie czasu polimeryzacji 50 merów L-LA (toluen, RT) z 2 min do 290 min [104]. Prace Lina stanowią bardzo dobre kompendium wiedzy na temat reaktywności i natury heteroleptycznych kompleksów cynku [105].



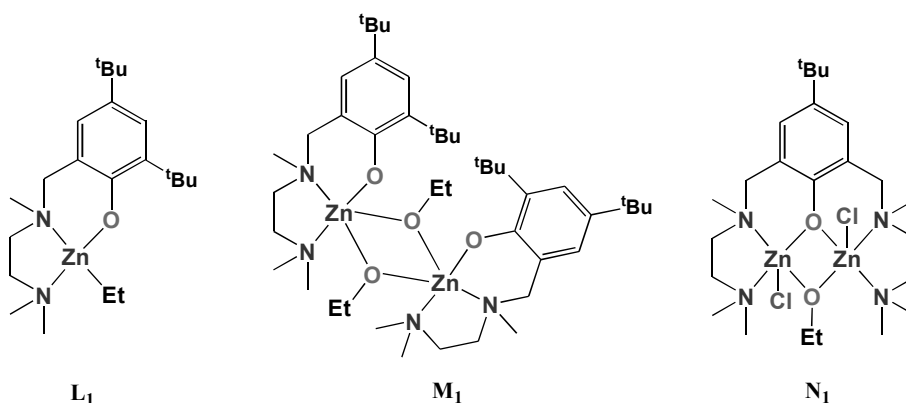
Rysunek 13. Wpływ podstawników elektronodonorowych (EDG, **a**) i elektronoakceptorowych (EWG, **b**) w pierścieniach aromatycznych ligandów β -diketoiminowych na szybkość polimeryzacji L-LA inicjowanych kompleksami $[\text{Zn}(\text{OBn})(\text{BDI})]$

Figure 13. The effect of electron-donating (EDG, **a**) and electron withdrawing (EWG, **b**) substituents at the phenyl rings of β -diketiminato ligands for the ROP of the L-LA initiated by the $[\text{Zn}(\text{OBn})(\text{BDI})]$ derivatives

Sukces β -diketoiminowych związków cynku przyczynił się do opracowania szeregu alternatywnych inicjatorów takich jak β -diketoiminofosfiniany [106, 107], β -ketoiminiany [108, 109], β -ketoiminofosfiniany [110] oraz iminoalkoksylany [111] (Rysunek 12, **H**₁-**K**₃). Spośród wymienionych na szczególną uwagę zasługują β -ketoiminowe kompleksy **I**₁ – **I**₄, wykazujące w obecności BnOH pozbawioną stereoselektywności, ale blisko 10-krotnie wyższą aktywność katalityczną w polimeryzacji *rac*-LA niż **G**₁. Zastąpienie w pięcioczłonowym pierścieniu chelatowym inicjatora **I**₁ grupy iminowej grupą fosfoiminową (**J**₁) spowodowało wydłużenie czasu polimeryzacji 860 razy, w przypadku **J**₂ zmiana była jeszcze bardziej zauważalna i był on wolniejszy 1670 razy niż **I**₂ [110]. Carpentier w polimeryzacji *rac*-LA (*rac*-LA/Zn = 100) w obecności iminoalkoksylanów **K**₁ – **K**₂ i BnOH wykazał, że zwiększenie temperatury polimeryzacji z 20 do 50 °C powoduje ponad 15-krotny wzrost jej szybkości, nie pogarszając właściwości fizykochemicznych otrzymanych polimerów [111].

Badania Hillmyera i Tolmana nad kompleksami aminofenolanowymi doprowadziły do odkrycia jednego z najbardziej efektywnych cynkowych inicjatorów polimeryzacji LA (Rysunek 14, **M**₁), który umożliwił otrzymanie PLA o masie 130 kDa w ciągu zaledwie 18 min w temperaturze pokojowej [112].

Aktywność katalityczną jaką wykazywał inicjator M_1 była 8-krotnie wyższa niż w przypadku opublikowanego wcześniej bisaminofenolanowego kompleksu N_1 [113, 114]. Z uwagi na olbrzymie możliwości syntezy ligandów aminofenolanowych jakie stwarza kondensacja Mannicha wiele alternatywnych układów katalitycznych zostało do chwili obecnej opisanych w literaturze [115-117].

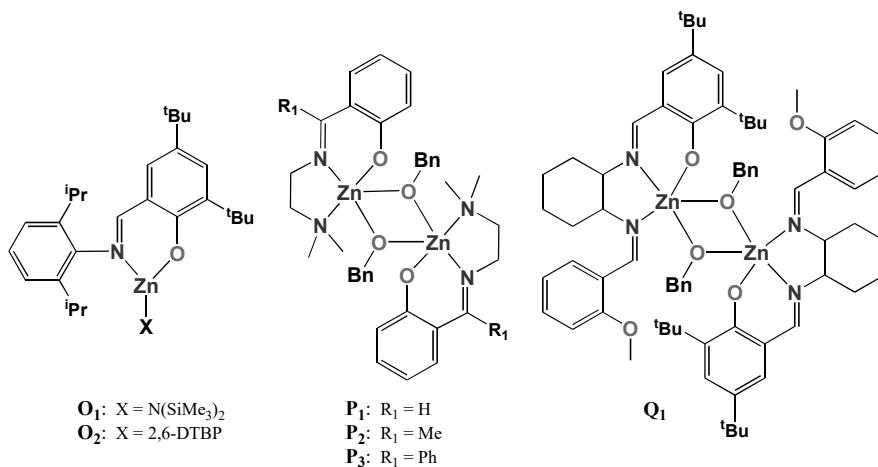


Rysunek 14. Aminofenolanowe związki kompleksowe cynku ($L_1 - N_1$)
Figure 14. Zinc aminophenolates ($L_1 - N_1$)

Zasady Schiffa podobnie jak Mannicha stanowią bardzo atrakcyjną grupę wielofunkcyjnych ligandów donorowych, z uwagi na dogodną syntezę, która umożliwia łatwą modyfikację czynników elektronowych i sterycznych. W ROP największym zainteresowaniem cieszyły się związki cynku z dwu [118] lub trzyfunkcyjnymi [119-122] ligandami salicylidenoiminowymi. Chisholm jako jeden z pierwszych wykorzystał kompleksy cynku z N,O-donorowymi zasadami Schiffa w polimeryzacji LA (Rysunek 15, $O_1 - O_2$), jednak ich aktywność katalityczna była bardzo niska. Inicjator O_1 pozwalał na osiągnięcie 90% konwersji monomeru w polimeryzacji przeprowadzanej przy stosunku molowym LA/Zn = 20, w ciągu 3h, w temperaturze 25 °C, podczas gdy O_2 na uzyskanie tych samych rezultatów potrzebował aż 72 h z uwagi na steryczną grupę inicjującą, utrudniającą insercję monomeru w wiązanie Zn-OR [118].

Lin bazując na wynikach Hillmyera i Tolmana zsyntezował szereg alternatywnych inicjatorów iminowych na przykładzie których pokazał, że kluczem do osiągnięcia wysokiej aktywności katalitycznej jest zastąpienie w strukturze liganda fragmentu aldiminowego na ketiminowy (Rysunek 15, $P_1 - P_3$). W polimeryzacji L-LA przeprowadzanej przy stosunku molowym L-LA/Zn = 50, w temperaturze 20 °C, w obecności kompleksu P_1 , 97% konwersja monomeru

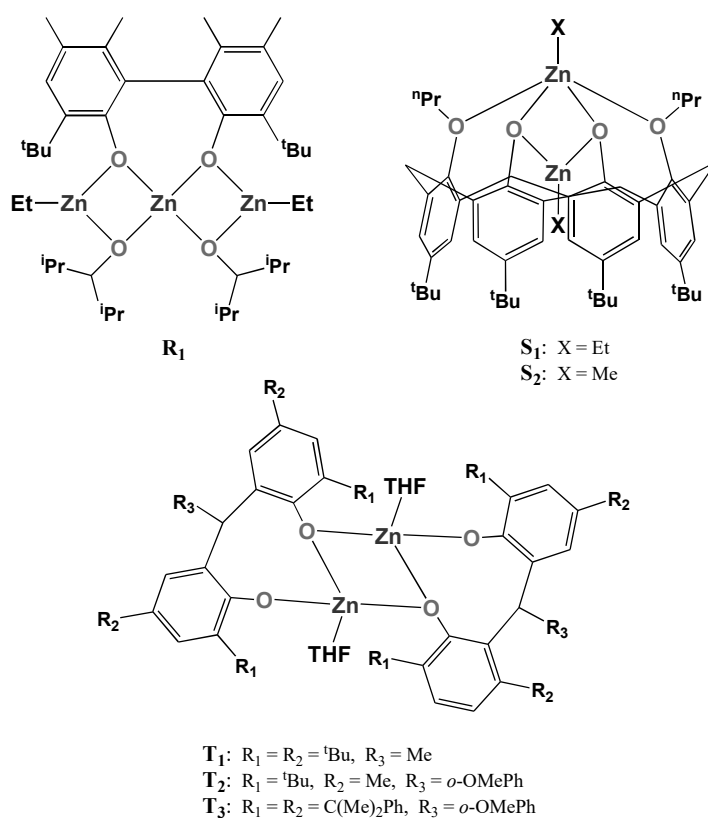
następowała w czasie 30 min, podczas gdy zmodyfikowane strukturalnie inicjatory **P**₂ i **P**₃ umożliwiały osiągnięcie porównywalnych wyników w temperaturze 0 °C w ciągu zaledwie 4 min [119, 120]. W przeciwieństwie do Lina, Darensbourg dokonał modyfikacji w obrębie fragmentu etylenodiaminowego ligandów, wychodząc z L-feniloalaniny, L-leucyny i L-metioniny otrzymał serię chiralnych II-rzędowych, aldiminowych zasad Schiffa (L^{*R_1} , 2-((*E*)-(2-(dimetylamino)-1-*R*₁-etyloimino)metylo)-4,6-di-*tert*-butylofenoli, gdzie $R_1 = \text{Bn}, ^i\text{Bu}, \text{EtSMe}$). Aktywność katalityczną chiralnych kompleksów cynku Darensbourga, będących iminowymi analogami inicjatora **L**₁ z inicjującą grupą $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ testowano w ROP L- i *rac*-laktydu. W polimeryzacji *rac*-LA dowiedziono, że stereoselektywna kontrola nad procesem jest zależna od steryczności podstawnika przy chiralnym atomie węgla we fragmencie etylenodiaminowym. Wysoką aktywność w polimeryzacji *rac*-LA ($\text{LA}/\text{Zn} = 2000$) wykazywał jedynie związek $[\text{Zn}(L^{*Bn})(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$, który umożliwił otrzymanie polimeru o wartości $M_n = 307$ kDa i $\text{PDI} = 1,07$, w czasie 24 h, w temperaturze 25 °C [122]. Zespół Lina jako pierwszy z powodzeniem wykorzystał kompleksy cynku z czterofunkcyjnymi ligandami typu Salen w procesie ROP (Rysunek 15, **Q**₁). W polimeryzacji L-LA, inicjowanej związkiem **Q**₁ przy stosunku reagentów L-LA/Zn = 75, 89% konwersja monomeru zachodziła w ciągu 4,5 h w temperaturze 60 °C [123].



Rysunek 15. Heteroleptyczne kompleksy cynku z dwu, trzy i czterofunkcyjnymi zasadami Schiffa (**O**₁ – **Q**₁)
 Figure 15. Heteroleptic zinc compounds with bi, tri or tetrapodal Schiff base (**O**₁ – **Q**₁)

Zdecydowanie najsłabiej przebadaną grupę cynkowych inicjatorów polimeryzacji LA stanowią zarówno homo jak i heteroleptyczne fenolany, których jedynymi przykładami w literaturze są kompleksy bisfenolanowe oraz kaliksarenowe (Rysunek 16, **R**₁ – **T**₃) [124-127]. Inicjator **R**₁ umożliwił syntezę

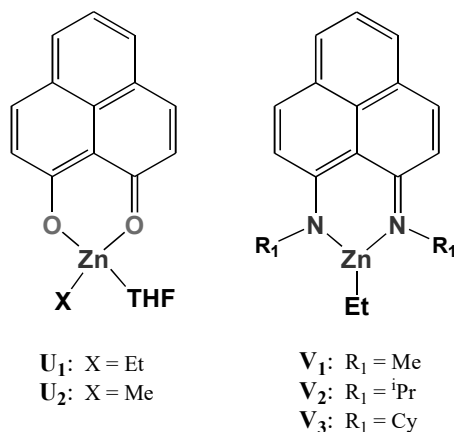
heterotaktycznego PDLLA o $M_n = 10$ kDa w temperaturze 25 °C w ciągu 40 h, podczas gdy inicjatory S_1 i S_2 w polimeryzacji L-LA w temperaturze 60 °C, w ciągu 15 h pozwalały otrzymać PLLA o wartościach $M_n = 42$ i 83 kDa. Badania aktywności katalitycznej bisfenolanowych kompleksów $T_1 - T_3$ w polimeryzacji L-LA przeprowadzanej w 50 °C w dichloroetanie przy stechiometrii L-LA/Zn/BnOH = 100/1/2 wykazały, że najbardziej aktywny w badanej reakcji jest związek T_3 , który pozwala na osiągnięcie 95% konwersji monomeru w czasie 5h. Związek T_2 na uzyskanie porównywalnej konwersji potrzebuje 9h, a T_1 po 16h prowadzi do osiągnięcia 61% konwersji.



Rysunek 16. Bisfenolanowe ($R_1, T_1 - T_3$) i kaliksarenowe ($S_1 - S_2$) kompleksy cynku
Figure 16. Bisphenolate ($R_1, T_1 - T_3$) and calixarene ($S_1 - S_2$) zinc compounds

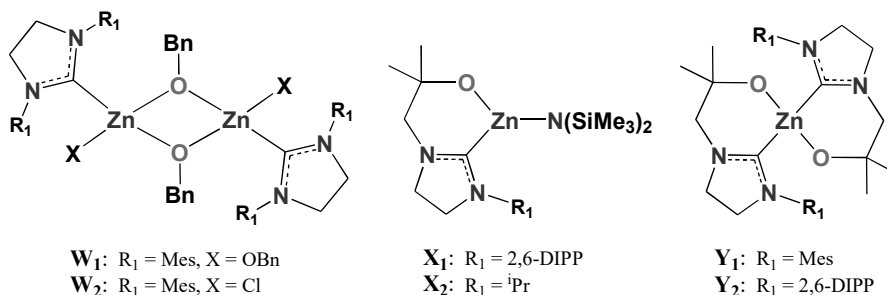
Przy omawianiu fenolanów cynku należy również wspomnieć o kompleksach z ligandami fenalenowymi (Rysunek 17, $U_1 - V_3$). Kompleks cynku z 9-hydroksyfenalenonem (U_1) okazał się bardzo słabym inicjatorem ROP zarówno *rac*-LA jak i ϵ -CL w przeciwieństwie do fenalenoiminowych inicjatorów ($V_1 - V_3$), pozwalających otrzymać w temperaturze 25 °C, w czasie 4 h polimery o M_n

z zakresu 8,7 – 13,7 kDa przy $PDI \leq 1,15$ [128]. Olbrzymie zainteresowanie chemią alkilo(fenalenowych) kompleksów cynku wywołał związek U_2 , który po usunięciu THF wykorzystano jako rusztowanie pamięci spintronicznej [129].



Rysunek 17. Związki kompleksowe cynku z ligandami fenalenowymi ($U_1 - V_3$)
 Figure 17. Zinc compounds with phenalenyl ligands ($U_1 - V_3$)

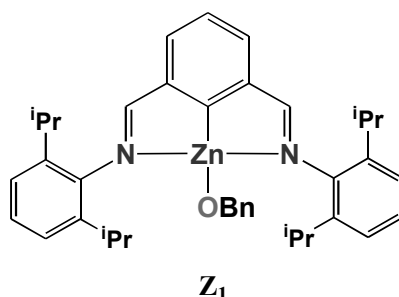
Zastosowanie przez Hadricka N-heterocyklicznych karbenów [130] jako niemetalicznych inicjatorów polimeryzacji LA wywołało duże zainteresowanie ich chemią i sprawiło, że w niedługim czasie stały się one komponentami wielu układów katalitycznych [131, 132]. Hillmyer i Tolman użyli zatłoczony sterycznie N-heterocykliczny karben do stabilizacji homo i heteroleptycznych alkoksylanów (Rysunek 18, $W_1 - W_2$), które z powodzeniem wykorzystano w stereoselektywnej polimeryzacji *rac*-LA do heterotaktycznego PDLLA [133, 134].



Rysunek 18. Kompleksy cynku z N-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi ($W_1 - Y_2$)
 Figure 18. Zinc complexes with N-heterocyclic carbene ligands ($W_1 - Y_2$)

W dokładnym zrozumieniu mechanizmu polimeryzacji w obecności kompleksu \mathbf{W}_1 pomogła praca Arnolda, który wykazał że karbenoalkoksylany cynku (Rysunek 18, $\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2$) inicjują proces ROP według mechanizmu koordynacyjno-insercyjnego. Podczas gdy w obecności izostrukuralnych związków magnezowych, polimeryzacja przebiega według mechanizmu aktywowanego monomeru [135].

W polimeryzacji L-LA z powodzeniem wykorzystano również bis(imino)- σ -arylowe kompleksy cynku, których przykładem jest przedstawiony na Rysunku 19 inicjator \mathbf{Z}_1 , umożliwiający otrzymanie PLLA o wartościach $M_n = 72$ kDa i PDI = 1,56 [136].



Rysunek 19. Bis(imino)- σ -arylowy związek kompleksowy cynku (\mathbf{Z}_1)

Figure 19. Bis(imino)aryl NCN pincer zinc complex

Aktywność katalityczną omówionych cynkowych inicjatorów polimeryzacji LA w celach porównawczych zestawiono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Aktywność katalityczna związków kompleksowych cynku w polimeryzacji LA

Table 2. Catalytic activity of zinc complexes in ROP of LA

Inicjator	LA	LA/Zn	T (°C)	Medium	t (h)	K^a (%)	M_n^b (kDa)	PDI	Przypis
pył Zn	<i>rac</i>	1000	130	w masie	24	59	24,8	5,40	[63]
[Zn(LAc) ₂]	<i>rac</i>	3000	148	w masie	144	98	85,9	1,80	[72]
[Zn ₃ (OAc) ₆ (bpy) ₂]	<i>rac</i>	500	150	w masie	48	93	40	1,70	[77]
[Zn(OTf) ₂ (bpy) ₂]	<i>rac</i>	500	150	w masie	48	57	76,3	1,90	[77]
[Zn ₂ (OAc) ₄ (phen) ₂]	<i>rac</i>	500	150	w masie	24	94	32,9	1,70	[77]
[Zn(OAc) ₂]/5BnOH	L	200	145	w masie	8	97	64,9	1,20	[71]
\mathbf{A}_1	L	1000	110	w masie	190	99	800 ^c	–	[78]
\mathbf{A}_2	L	2041	140	w masie	0,5	19	20,2	1,32	[80]
\mathbf{B}_1	L	500	20	CH ₂ Cl ₂	144	90	–	<1,25	[90]
\mathbf{B}_2	L	100	20	CH ₂ Cl ₂	144	0	–	–	[90]
\mathbf{D}_1	L	200	80	toluen	30	81	21	1,18	[92]
\mathbf{D}_2	L	200	90	toluen	72	0	–	–	[92]
\mathbf{D}_3	L	200	90	toluen	18	92	21,5	1,19	[92]

E ₁	<i>rac</i>	100	25	THF	30	93	4,9	1,71	[95]
F ₁	<i>rac</i>	200	20	CH ₂ Cl ₂	10	97	19,5	2,95	[101]
F ₂	<i>rac</i>	200	20	CH ₂ Cl ₂	20	97	36,7	1,83	[101]
F ₃	<i>rac</i>	200	20	CH ₂ Cl ₂	0,33	97	17,7	1,14	[101]
F ₄	<i>rac</i>	100	20	CH ₂ Cl ₂	70	91	13,2	1,45	[102]
F ₅	<i>rac</i>	100	20	CH ₂ Cl ₂	0,167	95	9,3	1,15	[102]
F ₆	<i>rac</i>	100	20	CH ₂ Cl ₂	0,667	94	10,7	1,45	[102]
G ₁	<i>rac</i>	200	20	CH ₂ Cl ₂	0,33	95	22	1,10	[101]
G ₂	<i>rac</i>	200	20	CH ₂ Cl ₂	70	92	35,6	2,07	[101]
H ₁ , H ₂	<i>rac</i>	100	60	toluen	<30 dni	<1	–	–	[106]
H ₃ , H ₄	<i>rac</i>	100	60	toluen	2	>95	–	<2	[106]
I ₁ /BnOH	<i>rac</i>	100	25	CH ₂ Cl ₂	0,0167	90	10	1,11	[110]
I ₂ /BnOH	<i>rac</i>	100	25	CH ₂ Cl ₂	0,05	97	13,5	1,06	[110]
I ₃ /BnOH	<i>rac</i>	100	25	CH ₂ Cl ₂	0,0167	96	11,2	1,17	[110]
I ₄ /BnOH	<i>rac</i>	100	25	CH ₂ Cl ₂	0,0167	98	13	1,07	[110]
J ₁	<i>rac</i>	100	25	CH ₂ Cl ₂	14,3	92	11,5	1,08	[110]
J ₂	<i>rac</i>	100	25	CH ₂ Cl ₂	27,8	93	11,9	1,11	[110]
K ₁ /BnOH	<i>rac</i>	100	50	THF	1,5	94	10,5	1,29	[111]
K ₂ /BnOH	<i>rac</i>	100	50	THF	1,5	95	11,3	1,25	[111]
K ₃ /BnOH	<i>rac</i>	100	50	THF	1,5	95	12,6	1,33	[111]
M ₁	<i>rac</i>	1500	25	CH ₂ Cl ₂	0,3	93	130	1,34	[112]
N ₁	<i>rac</i>	300	25	CH ₂ Cl ₂	0,5	100	12	1,19	[113]
O ₁	<i>rac</i>	20	25	C ₆ D ₆	3	90	–	–	[118]
O ₂	<i>rac</i>	20	25	C ₆ D ₆	72	90	–	–	[118]
[Zn(L ^{Bn})(N(SiMe ₃) ₂)]	<i>rac</i>	2000	25	CHCl ₃	24	96	307,5	1,07	[122]
P ₁	L	50	20	CH ₂ Cl ₂	0,5	92	6,4	1,05	[119]
P ₂	L	50	0	CH ₂ Cl ₂	0,067	93	7,8	1,15	[120]
P ₃	L	50	0	CH ₂ Cl ₂	0,067	100	7,4	1,12	[120]
Q ₁	L	75	60	toluen	4,5	89	19,8	1,03	[123]
R ₁	<i>rac</i>	67	25	CH ₂ Cl ₂	40	96	10,6	1,41	[124]
S ₁	L	100	60	toluen	15	98	41,8	1,45	[125]
S ₂	L	100	60	toluen	15	98	82,9	1,06	[125]
T ₁ /2BnOH	L	100	83	C ₂ H ₄ Cl ₂	4	97	14,1	1,09	[126]
T ₂ /2BnOH	L	100	50	C ₂ H ₄ Cl ₂	9	98	14,2	1,09	[126]
T ₃ /2BnOH	L	100	50	C ₂ H ₄ Cl ₂	5	97	14,1	1,20	[126]
V ₁ /BnOH	<i>rac</i>	100	25	toluen	4	96	13,7	1,16	[128]
V ₂ /BnOH	<i>rac</i>	100	25	toluen	4	55	9	1,15	[128]
V ₃ /BnOH	<i>rac</i>	100	25	toluen	4	50	8,7	1,13	[128]
W ₁	<i>rac</i>	260	25	CH ₂ Cl ₂	0,334	96	9,9	1,25	[134]
W ₂	<i>rac</i>	200	25	CH ₂ Cl ₂	0,267	97	17,4	1,38	[134]
X ₁	<i>rac</i>	100	25	THF	17	92	16	1,32	[135]
X ₂	<i>rac</i>	100	25	THF	16	78	27,5	1,30	[135]
Y ₁	<i>rac</i>	100	25	THF	16	93	20,5	1,48	[135]
Y ₂	<i>rac</i>	100	25	THF	17	92	35,5	1,40	[135]
Z ₁	L	900	70	toluen	4	72	71,9	1,56	[136]

^a – Konwersja monomeru (K), wyznaczona z widm ¹H NMR; ^b – średnia liczbowa masa cząsteczkowa polimeru (*M_n*) wyznaczona za pomocą chromatografii wykluczenia względem polistyrenowych wzorców odniesienia z korekcją 0,58, lub w oparciu o pomiar rozpraszania światła przez rozwoły polimerów.

UWAGI KOŃCOWE

W powyższym opracowaniu omówiono metody otrzymywania kwasu mlekowego i jego pochodnych o znaczeniu przemysłowym. Szczególną uwagę położono na opisanie polilaktydów syntezowanych w reakcjach polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydów. Dokonano klasyfikacji tych poliestrów na podstawie wykazywanej przez nie mikrostruktury łańcucha głównego i opisano ich właściwości fizykochemiczne. Przedstawiono przemysłowe metody otrzymywania polilaktydów

i omówiono stosowane w tych procesach inicjatory polimeryzacji. W pracy szczególny nacisk położono na dokonanie przeglądu literaturowego cynkowych inicjatorów polimeryzacji estrów cyklicznych, związki te sklasyfikowane w grupy w zależności od użytych do ich syntezy ligandów. W zestawieniu zawarto tylko pionierskie/przełomowe prace, które pozwoliły na wytyczenie nowych ścieżek badań dla każdej z opisanych grup inicjatorów, ukazując jak opisywany temat zmieniał się na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat. Z powyższych względów nie uwzględniono wielu znakomitych i wartościowych artykułów, które stanowiły późniejsze rozwinięcie przedstawionych w tej pracy wyników.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2017/26/D/ST5/01123 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua, B. Li, *Thin Solid Films*, 2007, **515**, 4080.
- [2] N. S. Norberg, D. R. Gamelin, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 20810.
- [3] P. Petrova, R. Tomova, R. Stoycheva-Topalova (2011). *Organic Light Emitting Diodes Based on Novel Zn and Al Complexes*, *Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices*, Ed. S. Hwan Ko, InTech.
- [4] Z. Li, A. Dellali, J. Malik, M. Motevalli, R. M. Nix, T. Olukoya, Y. Peng, H. Ye, W. P. Gillin, I. Hernández, P. B. Wyatt, *Inorg. Chem.* 2013, **52**, 1379.
- [5] N. Poulter, M. Donaldson, G. Mulley, L. Duque, N. Waterfield, A. G. Shard, S. Spencer, A. Tobias A. Jenkins, A. L. Johnson, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 1477
- [6] A. Tarushi, J. Kljun, I. Turel, A. A. Pantazaki, G. Psomas, D.P. Kessissoglou, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 342.
- [7] N.L. Reeder, J. Xu, R.S. Youngquist, J.R. Schwartz, R.C. Rust, C.W. Saunders, *Br. J. Dermatol.*, 2011, **165**, 9.
- [8] R.S. Joseyphus, M.S. Nair, *Mycobiology*, 2008, **36**, 93.
- [9] Y. DeAngelis, E. MacDonald, K. Kramp, R. Bacon, D.J. Kaufman, J.R. Schwartz, T.L. Dawson, Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio, http://www.pgbeautyscience.com/en_UK/pdf/poster_2DeAngelis2004.pdf
- [10] D. Desbouis, I.P. Troitsky, M.J. Belousoff, L. Spiccia, B. Graham, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 897.
- [11] O. Bistri, B. Colasson, O. Reinaud, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 811.
- [12] T. Nakanishi, E. Ando, M. Furuta, E. Kinoshita, E. Kinoshita-Kikuta, T. Koike, S. Tsunasawa, O. Nishimura, *J. Biomol. Tech.* 2007, **18**, 278.
- [13] M. Kawase, N. Kagaya, S. Akamatsu, A. Kamiyoshi, S. Muto, Y. Tagawa, K. Yagi, *Exp. Anim.*, 2004, **53**, 1.
- [14] H. Sakurai, A. Katoh, T. Kiss, T. Jakusch, M. Hattori, *Metallomics*, 2010, **2**, 670.
- [15] J.M. Grèvy, (2011). *Zinc: Organometallic Chemistry*. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons.
- [16] H. Pińkowska, *Polimery*, 2006, **51**, 836.
- [17] H.J. Gay-Lussac, H. Pelouze, *Ann. Phys.*, 1833, **105**, 108.

- [18] P. Gruber, M. O'Brien, Polyactides "NatureWorks® PLA", w: Biopolymers in 10 vol-umes, Volume 4, Polyesters III, Applications and Commercial Products. Y. Doi, A. Steinbüchel (ed.), 235-249. Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002).
- [19] C.A. Bischoff, P. Walden, Justus Liebigs Ann. Chem., 1894, **279**, 71.
- [20] W. Carothers, G.L. Dorouganhd, F. J. Van Natta, J. Am. Chem. Soc., 1932, **54**, 761.
- [21] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, Adv. Mater., 2000, **12**, 1841.
- [22] J.C. Middleton, A.J. Tipton, Biomaterials, 2000, **21**, 2335.
- [23] P.I.J.M. Wuisman, T.H. Smit, Eur. Spine. J., 2006, **15**, 133.
- [24] I. Sirbu, Optics & Mecatronics, 2007, **32**, 925.
- [25] SBM, LIGAFIX ®, <http://www.s-b-m.fr/fr/produits/images/Radiosa3moiseta1anlig60.jpg>.
- [26] MAST Biosurgery, Inc., OrthoWrap™, Bioresorbable Protective Sheet, <http://www.mastbio.com/USA/images/orthowrap2.jpg>.
- [27] R. Auras, B. Harte, S. Selke, Macromol. Biosci., 2004, **4**, 835.
- [28] J. Gołębiowski, E. Gibas, R. Malinowski, Polimery 2008, **53**, 799.
- [29] Green Technology, NatureWorks Compostable PLA Plastic, http://www.natureworksllc.com/product-andapplications/~/_media/Images/general/AllSegmentGrouping_400x262px_jpg.ashx.
- [30] N. Narayanan, P.K. Roychoudhury, A. Srivastava, Electron. J. Biotechn., 2004, **7**, 167.
- [31] Y.-J. Wee, J.-N. Kim, H.-W. Ryu, Food Technol. Biotechnol., 2006, **44**, 163-172.
- [32] E.T.H Vink, K.R. Rábago, D.A. Glassner, B. Springs, R.P. O'Connor, J. Kolstad, P.R. Gruber, Macromol. Biosci., 2004, **4**, 551.
- [33] Z. Florjańczyk, M. Dębowski, E. Chwojnowska, K. Lokaj, J. Ostrowska, Polimery, 2009, **54**, 609.
- [34] A.P. Gupta, V. Kumar, Eur. Polym. J., 2007, **43**, 4053.
- [35] L.-T. Lim, R. Auras, M. Rubino, Prog. Polym. Sci., 2008, **33**, 820.
- [36] A. Duda, Przemysł Chemiczny 2003, **82**, 905.
- [37] A. Duda, A. Kowalski, Polimery, 2007, **52**, 485.
- [38] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, Chem. Rev., 2004, **104**, 6147.
- [39] A. Södegård, M. Stolt, Prog. Polym. Sci., 2002, **27**, 1123.
- [40] D. Garlotta, J. Polym. Environ., 2001, **9**, 63.
- [41] A. Duda, S. Penczek, Polimery, 2003, **48**, 16.
- [42] R. H. Platel, L. M. Hodgson, C. K. Williams, Polym. Rev., 2008, **48**, 11.
- [43] J. Lewiński, P. Horegląd, K. Wójcik, I. Justyniak, Organometallics, 2005, **24**, 4588.
- [44] M.H. Chisholm, J.C. Gallucci, H. Yin, Dalton Trans., 2007, 4811.
- [45] J.W. Leenslag, A.J. Pennings, Makromol. Chem., 1987, **188**, 1809.
- [46] D.E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall, 2005. Polyactic acid technology, str. 527-577 w Natural fibers, biopolymers, and their biocomposites, ed. A.K. Moharty, M. Mishra, L.T. Drzal, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [47] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, Macromolecules, 2000, **33**, 7359.
- [48] A. Duda, A. Kowalski, S. Penczek, H. Uyama, S. Kobayashi, Macromolecules, 2002, **35**, 4266.
- [49] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, Polym. Bull., 1996, **37**, 771.
- [50] C.A. Wheaton, P.G. Hayes, B.J. Ireland, Dalton Trans., 2009, 4832.
- [51] J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, Coord. Chem. Rev. 2006, **250**, 602.
- [52] M.J. Stanford, A.P. Dove, Chem. Soc. Rev., 2010, **39**, 486.
- [53] T.M. Ovitt, G.W. Coates, J. Am. Chem. Soc. 1999, **121**, 4072.
- [54] T.M. Ovitt, G.W. Coates, J. Am. Chem. Soc. 2002, **124**, 1316.
- [55] N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. Le Borgne, Macromol. Chem. Phys. 1996, **197**, 2627.
- [56] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, Angew. Chem., Int. Ed. 2002, **41**, 4510.
- [57] N. Nomura, R. Ishii, M. Akakura, K. Aoi, J. Am. Chem. Soc. 2002, **124**, 5938.

- [58] M. Cheng, A.B. Attygalle, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 11583.
- [59] J. Ahmed, S.K. Varshney, *Int. J. Food Prop.*, 2011, **14**, 37.
- [60] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S.N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.*, 2005, **45**, 325.
- [61] R.A. Auras, L.-T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji, *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010,
- [62] Purac, http://www.purac.com/_sana_/handlers/getfile.ashx/47df134e-d8ed-4801-b9cf-9497ed44b93b/Coffee-Cups---2012---for-website.jpg
- [63] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *Polym. Bull.*, 1994, **32**, 617.
- [64] H.R. Kricheldorf, A. Serra, *PolyM. Bull.* 1985, **14**, 497.
- [65] H.R. Kricheldorf, J.M. Jonté, M. Berl, *Poly lactones 3: Makromol. Chem.*, 1985, **12**, 25.
- [66] H.R. Kricheldorf, D.-O. Damrau, *Poly lactones, 37: Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **198**, 1753.
- [67] M. Bero, J. Kasperczyk, Z. J. Jedliński, *Makromol. Chem.*, 1990, 191, 2287.
- [68] H.R. Kricheldorf, D.O. Damrau, *Poly lactones, 43: Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **199**, 1747.
- [69] H.R. Kricheldorf, C. Boettcher, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1993, **30**, 441.
- [70] R. Mazarro, I. Gracia, J. F. Rodriguez, G. Storti, M. Morbidelli, *Polym. Int.*, 2012, **61**, 265.
- [71] R.R. Gowda, D. Chakraborty, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **333**, 167.
- [72] I. Kreiser-Saunders, H. R. Kricheldorf, *Poly lactones, 39: Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **199**, 1081.
- [73] Y. Han, X. Jin, J. Yang, Z. Fan, Z. Lu, Y. Zhang, S. Li, *Polym. Eng. Sci.*, 2012, **52**, 741.
- [74] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *Polym. Int.*, 1998, **46**, 177.
- [75] M. Vert, J. Coudane, G. Schwach, O. J. Huet, Patent FR2745005 A1, 1997.
- [76] M. Müller, Patent EP0261572 A1, 1988.
- [77] J. Börner, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, *Sustainability*, 2009, **1**, 1226.
- [78] A.J. Nijenhuis, D.W. Grijpma, A.J. Pennings, *Polym. Bull.*, 1991, **26**, 71.
- [79] A.J. Nijenhuis, D.W. Grijpma, A.J. Pennings, *Macromolecules*, 1992, 25, 6419.
- [80] N. Iwasa, K. Miura, Y. Furukawa, Patent US20110313127 A1, 2011.
- [81] J. Libiszowski, A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 1694.
- [82] Y. Hata, Y. Igari, Patent US6756472 B1, 2004.
- [83] I. Barakat, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules*, 1991, 24, 6542.
- [84] J. G. Noltes, F Verbeek, H. G. J. Overmars, J. Boersma, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **24**, 257.
- [85] M. Bero, J. Kasperczyk, G. Adamus, *Makromol. Chem.*, 1993, **194**, 907.
- [86] G. Bertrand, M.-V. Blanca, D. Bourissou, J.-B. Cazaux, A. Dumitrescu, H. Gornitzka, Patent US20040110912 A1, 2004.
- [87] R. Han, G. Parkin, *Organometallics*, 1991, **10**, 1010.
- [88] R. Han, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 748.
- [89] M.H. Chisholm, N.W. Eilerts, *Chem. Commun.*, 1996, 853.
- [90] M.H. Chisholm, N.W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11845.
- [91] M.H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.*, 2003, 48.
- [92] A. Garcés, L.F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, M. Fajardo, J. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Lara-Sánchez, I. López-Solera, A.M. Rodríguez, *Inorg Chem.*, 2010, **15**, 2859.
- [93] A. Otero, J. Fernández-Baeza, L.F. Sánchez-Barba, J. Tejada, M. Honrado, A. Garcés, A. Lara-Sánchez, A. M. Rodríguez, *Organometallics*, 2012, **31**, 4191.
- [94] M. Honrado, A. Otero, J. Fernández-Baeza, L.F. Sánchez-Barba, A. Lara-Sánchez, J. Tejada, M. P. Carrión, J. Martínez-Ferrer, A. Garcés, A. M. Rodríguez, *Organometallics*, 2013, **32**, 3437.
- [95] B. Lian, C.M. Thomas, O.L. Casagrande, Jr., C.W. Lehmann, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 328.

- [96] M. Cheng, A.B. Attygalle, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11583.
- [97] A.P. Dove, V.C. Gibson, E.L. Marshall, A.J.P. White, D.J. Williams, *Dalton Trans.*, 2004, 570.
- [98] M.H. Chisholm, K. Phomphrai, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **350**, 121.
- [99] L.R. Rieth, D.R. Moore, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 15239.
- [100] F. Drouin, P.O. Oguadinma, T.J.J. Whitehorne, R.E. Prud'homme, F. Schaper, *Organometallics*, 2010, **29**, 2139.
- [101] B.M. Chamberlain, M. Cheng, D.R. Moore, T.M. Ovitv, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3229.
- [102] M.H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2785.
- [103] B.J. O'Keefe, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2215.
- [104] H.-Y. Chen, Y.-L. Peng, T.-H. Huang, A.K. Sutar, S.A. Miller, C.-C. Lin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, **339**, 61.
- [105] H.-Y. Chen, B.-H. Huang, C.-C. Lin, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5400.
- [106] M.S. Hill, P.B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, 2002, 4694.
- [107] T.K. Panda, P.W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 2782.
- [108] N.M. Rezayee, K.A. Gerling, A.L. Rheingold, J. M. Fritsch, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 5573.
- [109] X. Lei, D.P. Spence, Patent US0008345 A1, 2013.
- [110] X.-F. Yu, C. Zhang, Z.-X. Wang, *Organometallics*, 2013, **32**, 3262.
- [111] E. Grunova, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Dalton Trans.*, 2009, 9010.
- [112] C.K. Williams, L.E. Breyfogle, S.K. Choi, W. Nam, V.G. Young, Jr., M.A. Hillmyer, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11350.
- [113] C.K. Williams, N.R. Brooks, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman, *Chem. Commun.*, 2002, 2132.
- [114] L.E. Breyfogle, C.K. Williams, V.G. Young, M.A. Hillmyer, W.B., Tolman, *Dalton Trans.*, 2006, 928.
- [115] V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalton Trans.*, 2009, 9820.
- [116] J. Ejfler, S. Szafert, K. Mierzwicki, L. B. Jerzykiewicz, Piotr Sobota, *Dalton Trans.*, 2008, 6556.
- [117] D. Jędrzkiewicz, J. Ejfler, N. Gulia, Ł. John, S. Szafert, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 13700.
- [118] M.H. Chisholm, J.C. Gallucci, H.S. Zhen, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5051.
- [119] H.-Y. Chen, H.-Y. Tang, C.-C. Lin, *Macromolecules*, 2006, **39**, 3745.
- [120] W.-C. Hung, Y. Huang, C.-C. Lin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 6466.
- [121] L. Yao, L. Wang, J. Zhang, N. Tang, J. Wu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2012, **352**, 57.
- [122] D. J. Darensbourg, O. Karroonnirun, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2360.
- [123] J.-C. Wu, B.-H. Huang, M.-L. Hsueh, S.-L. Lai, C.-C. Lin, *Polymer*, 2005, **46**, 9784.
- [124] M.H. Chisholm, C.-C. Lin, J.C. Gallucci, B.T. Ko, *Dalton Trans.*, 2003, 406.
- [125] E. Bukhaltsev, L. Frish, Y. Cohen, A. Vigalok, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 5123.
- [126] B.-H. Huang, C.-N. Lin, M.-L. Hsueh, T. Athar, C.-C. Lin, *Polymer*, 2006, **47**, 6622.
- [127] Y. Huang, W. Wang, C.-C. Lin, M. P. Blake, L. Clark, A. D. Schwarz, P. Mountford, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 9313.
- [128] T.K. Sen, A. Mukherjee, A. Modak, S.K. Mandal, D. Koley, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1893.
- [129] K.V. Raman, A.M. Kamerbeek, A. Mukherjee, N. Atodiresei, T.K. Sen, P. Lazić, V. Caciuc, R. Michel, D. Stalke, S.K. Mandal, S. Blügel, M. Münzenberg, J. S. Moodera, *Nature* 2013, **493**, 509.
- [130] E.F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Mock, J.L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 914-915.
- [131] W. Jeong, J.L. Hedrick, R.M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8414.
- [132] D.A. Culkun, W. Jeong, S.Csihony, E.D. Gomez, N.P. Balsara, J.L. Hedrick, R.M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2627.
- [133] T.R. Jensen, L. Breyfogle, M. Hillmyer, W.B. Tolman, *Chem. Commun.*, 2004, 2504.

-
- [134] T.R. Jensen, C.P. Schaller, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5881.
- [135] P.L. Arnold, I.J. Casely, Z.R. Turner, R. Bellabarba, R.B. Tooze, *Dalton Trans.*, 2009, 7236.
- [136] Z. Liu, W. Gao, J. Zhang, D. Cui, Q. Wu, Y. Mu, *Organometallics*, 2010, **29**, 5783.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 grudnia 2020 r.