

**PREKATALIZATORY OLIGOMERYZACJI
OLEFIN OPARTE NA KATIONACH CHROMU(III)
ORAZ KOBALTU(II) – WŁAŚCIWOŚCI
FIZYKOCHEMICZNE ORAZ KATALITYCZNE**

**PRECATALYSTS FOR OLEFIN OLIGOMERIZATION
BASED ON CHROMIUM(III) AND COBALT(II)
CATIONS - PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC
PROPERTIES**

**Jacek Malinowski*, Joanna Drzeżdżon,
Artur Sikorski, Dagmara Jacewicz**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
Katedra Technologii Środowiska
Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: jacek.malinowski@phdstud.ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Olefiny

1.1. Rola i zastosowanie

2. Właściwości strukturalne, fizykochemiczne oraz katalityczne wybranych
prekatalizatorów oligomeryzacji olefin

2.1. [5-aminopirydino-2-karboksylan]chromu(III)

2.2. [Nitrylotrioctan-1,10-fenantrolina]chromu(III) tetrahydrat

2.3. [Diakwa-(iminodioctan)kobaltu(II)]

2.4. Dipikolinianowy związek chromu(III) z 2,2'-bipirydylem

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Jacek Malinowski - jest doktorantem Stacjonarnych Studiów Chemii i Biochemii przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, ukończył studia magisterskie Analityka i Diagnostyka w 2018 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego zainteresowania naukowe opierają się na projektowaniu związków koordynacyjnych opartych na jonach metali dalszych grup układu okresowego, ich właściwościami fizykochemicznymi oraz katalitycznymi. Swoje badania naukowe prowadzi nad katalizatorami polimeryzacji olefin. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0003-2230-4008>

Dr Joanna Drzeżdżon – jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi, katalitycznymi oraz antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Prowadzi badania naukowe nad katalizatorami polimeryzacji olefin, w tym z zastosowaniem zasad „zielonej chemii”. Jest współautorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

Dr hab. Artur Sikorski, prof. UG – jest pracownikiem Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego zainteresowania badawcze koncentrują się wokół krystalochemii, a w szczególności obejmują syntezę, określanie struktur metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach oraz badania właściwości kryształów zawierających substancje aktywne farmaceutycznie. Jest współautorem ponad 110 oryginalnych artykułów naukowych oraz 2 patentów. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego oraz Gdańskiego Towarzystwa Naukowego.



<https://orcid.org/0000-0002-4559-7870>

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw. - UG urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenu azotu(IV) i tlenu węgla(IV) w materiale biologicznym jak również bada właściwościami fizykochemiczne, katalityczne oligomeryzacji olefin oraz antyoksydacyjne nowo otrzymanych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 100 to publikacje wydane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



<https://orcid.org/0000-0002-6266-5193>

ABSTRACT

The introduction describes the most important facts about the development of polyolefins. This is followed by a description of the role of polyolefins and the most important applications in industry and everyday life. The paper presents new, highly active precatalysts for oligomerization of olefins. These are coordination compounds based on chromium(III) cation, anions of various polycarboxylic acids and auxiliary ligands, such as 1,10-phenanthroline or 2,2'-bipyridyl. This review presents their crystallographic structures and basic parameters describing the elementary cell. The catalytic properties of the obtained oligomerization products using chromium(III) coordination compounds by MALDI-TOF MS are described. In conclusion, the presented precatalysts are compared with others described in the literature.

Keywords: chromium(III), olefin oligomerization, 2-chloro-2-propen-1-ol, catalytic activity, MALDI-TOF MS

Słowa kluczowe: kation chromu(III), oligomeryzacja olefin, 2-chloro-2-propen-1-ol, aktywność katalityczna, MALDI-TOF MS

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

H ₂ dipic	– kwas 2,6-pirydynodikarboksylowy
bipy	– 2,2'-bipirydył
phen	– 1,10-fenantrolina
LDPE	– polietylen o niskiej gęstości
HDPE	– polietylen o wysokiej gęstości
PE	– polietylen
PP	– polipropylen
H ₂ ida	– kwas iminodioctowy
H ₃ nta	– kwas nitrylotriooctowy
H ₂ oda	– kwas oksodioctowy
MAO	– metyloaluminoksan

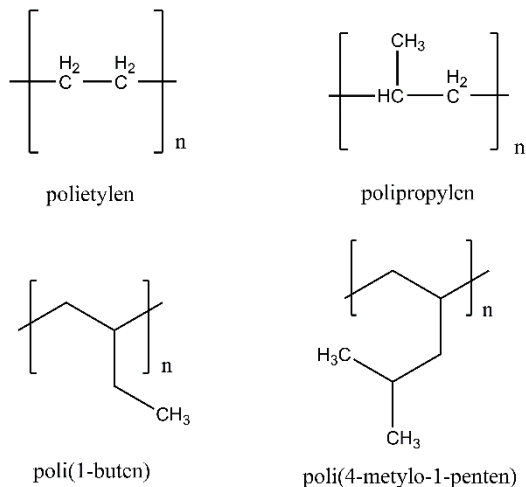
WPROWADZENIE

Polimeryzacja olefin jest jedną z najważniejszych reakcji wykorzystywanych podczas wytwarzania materiałów polimerowych na świecie. Dominacja tworzyw sztucznych otrzymanych z olefin wynika z kilku przyczyn, takich jak: dostępność surowców oraz niska energo-, czaso- oraz kosztocłonność prowadzonych procesów polimeryzacji. Katalizatory metalocenowe oparte na cyklopentadienyłowych pierścieniach aromatycznych z centrum metalicznym w postaci niklu(II) wykazują aktywność katalityczną w reakcjach oligomeryzacji olefin, natomiast posiadają wiele wad. Jedną z nich jest niestabilność w warunkach prowadzenia procesów oligomeryzacji w przemyśle, w wyniku termicznego rozkładu prekatalizatora pod wpływem wysokiej temperatury. Z tego powodu naukowcy zaczęli poszukiwać innych typów prekatalizatorów – postmetalocenowych. Związki te oparte są na dalszych metalach przejściowych układu okresowego. Przykładami centrów metalicznych stosowanych w tych prekatalizatorach są jony chromu(III), kobaltu(II), niklu(II) czy oksowanadu(IV) [1].

1. OLEFINY

1.1. ROLA ORAZ ZASTOSOWANIE

Olefiny to związki chemiczne, których cząsteczki, które zawierają w swojej budowie przynajmniej jedno wiązanie podwójne i należą do grupy syntetycznych polimerów. Najbardziej znane związki chemiczne z tej grupy to polietylen (PE), polipropylen (PP), poli(1-buten) (PB), poliizobuten (PIB), poli(4-metylo-1-penten) (PMP) oraz kopolimery olefin (Rys 1.). Poliolefiny stosowane są na całym świecie w bardzo dużym zakresie. Uważa się, że są one przyszłością w produkcji najróżniejszych tworzyw sztucznych. Potencjał zastosowania poliolefin można uzasadnić, ich dostępnością, ceną surowców, możliwością projektowania procesów technologicznych zgodnych z zasadami zielonej chemii, przyjaznych środowisku, czy obojętności fizjologicznej. Dodatkowo, można otrzymać materiały o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych z zastosowaniem w różnych kierunkach przemysłu [2-4]. Poniżej, w Tabeli 1 przedstawiono procentowy udział różnych poliolefin oraz ich zastosowanie w życiu codziennym [5].



Rysunek 1. Przykładowe wzory polimerów syntetycznych

Figure 1. Examples of synthetic polymer formulas

Tabela 1. Udział tworzyw sztucznych oraz zastosowanie ich w życiu codziennym. Dane pochodzą z 2020 roku

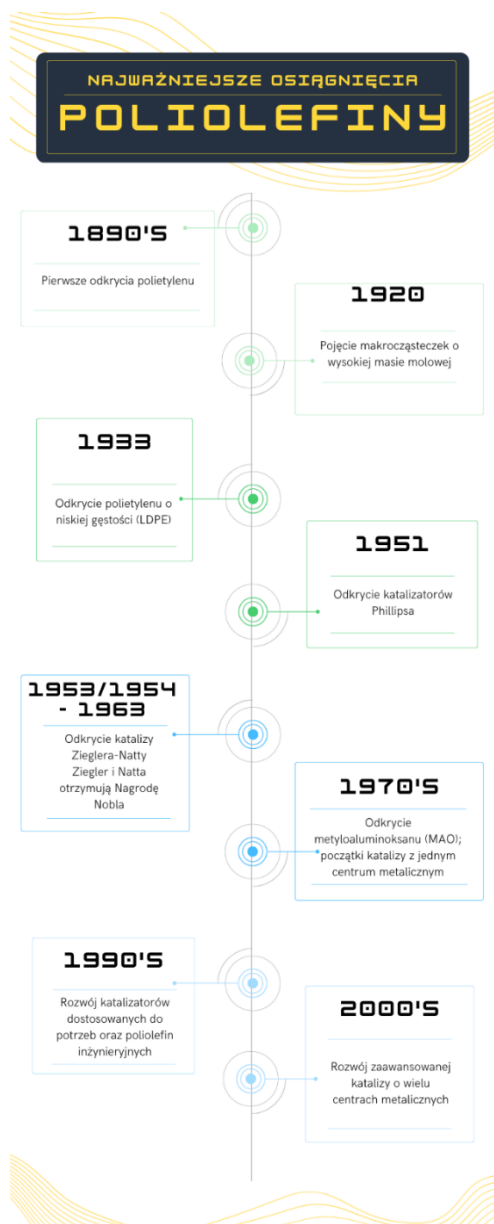
Table 1. The contribution of plastics and their use in everyday life. The data is from 2020

RODZAJ	UDZIAŁ [%]	PRZYKŁADY
POLIPROPYLEN	19,4	Opakowania na słodycze, banknoty, części motoryzacyjne, rury, pojemniki do kuchenek mikrofalowych,
POLIETYLEN O NISKIEJ GĘSTOŚCI	17,4	Torby na zakupy wielokrotnego użytku, tacki, folie, pojemniki, folia rolnicza, folia do pakowania żywności
POLIETYLEN O DUŻEJ GĘSTOŚCI	12,4	Zabawki, butelki na mleko, butelki na szampony, rury, drobny sprzęt AGD
POLICHLOREK WINYLU	10	Ramy okien, wykładziny podłogowe, tapety, rury, izolacja kabli, węże ogrodowe, baseny ogrodowe
POLIURETANY	7,9	Izolacja budynków, materace, poduszki, pianka izolacyjna do lodówek
POLITEREFTALAN ETYLU	7,9	Butelki na wodę, napoje, soki
POLISTYRENY	6,2	Oprawki okularów, kubeczki na jogurty, pojemniki na jaja, opakowanie, izolacja termiczna budynków
INNE	18,8	Kołpaki do felg, światłowody, szkło okularowe, płyty do pokrycia dachów, ekrany dotykowe, osłony kabli komunikacyjnych, wyroby lotnicze, membrany, uszczelki, lakiery, powłoki, sprzęt medyczny

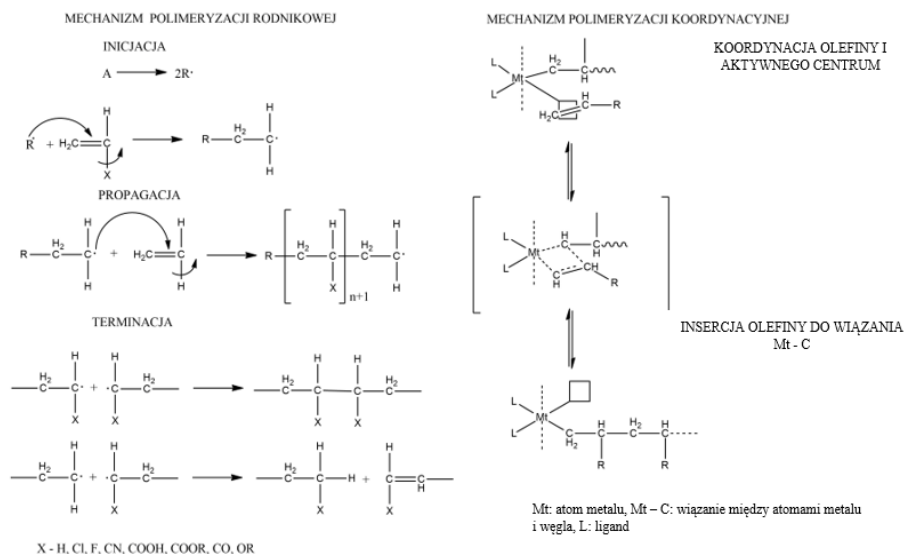
Dane przedstawione w powyższym zestawieniu potwierdzają, że najczęściej stosowanymi poliolefinami są polipropylen oraz polietylen – to około 50% tworzyw sztucznych. Ważnym aspektem stosowania tego rodzaju materiałów polimerowych jest to, że spełniają wymagania zrównoważonego procesu i zielonej chemii. Mulhaupt i współpracownicy wykazali, że podczas procesów technologicznych, kiedy wytwarzane są poliolefiny nie stosuje się rozpuszczalników, powstają tworzywa sztuczne o małej masie oraz z możliwością recyklingu. Pozostawiają również niski ślad węglowy [6-13].

Poliolefiny wytwarzane są różnymi metodami, które przebiegają innymi mechanizmami. Aby otrzymać polietylen o niskiej gęstości (LDPE) stosowany jest proces wolnorodnikowy, natomiast w celu otrzymania polietylenu liniowego o niskiej gęstości (LLDPE), polietylenu o dużej gęstości (HDPE) lub izopropylenu reakcję prowadzi się metodą katalizy koordynacyjnej (Rys. 3). Na Rysunku 2 przedstawiono najważniejsze osiągnięcia w syntezie poliolefin.

Poliolefiny to grupa związków, najczęściej wielkocząsteczkowych, która jest w dzisiejszych czasach wykorzystywana w większości dziedzinach naszego życia. Związki te wykorzystywane są w przemyśle spożywczym jako opakowania, w przemyśle petrochemicznym oraz w przemyśle farmaceutycznym.



Rysunek 2. Najważniejsze osiągnięcia dotyczące rozwoju poliolefin
Figure 2. Major advances in polyolefins development



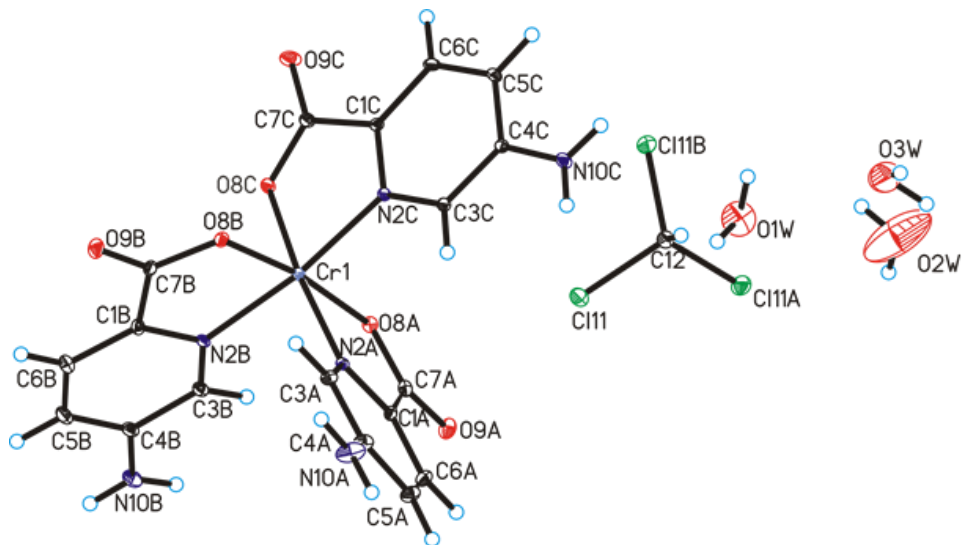
Rysunek 3. Mechanizmy polimeryzacji rodnikowej (z lewej strony) oraz polimeryzacji koordynacyjnej (po prawej stronie)

Figure 3. Mechanisms of radical polymerization (left) and coordination polymerization (right)

2. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE, FIZYKOCHEMICZNE ORAZ KATALITYCZNE WYBRANYCH PREKATALIZATORÓW POSTMETALOCENOWYCH

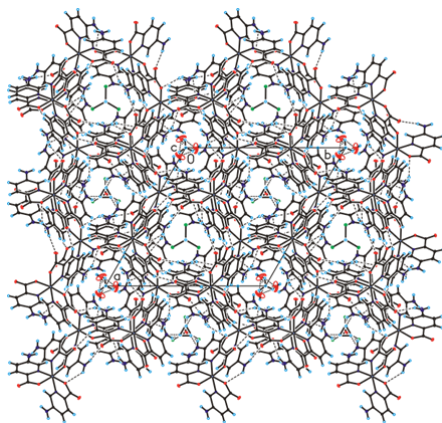
2.1. [5-AMINOPIRYDYNO-2-KARBOKSYLAN]CHROMU(III)

Związek kompleksowy chromu(III) z anionami 5-aminopirydino-2-karboksylianowymi krystalizuje w trygonalnej grupie przestrzennej R3c z jedną cząsteczką $3(C_{18}H_{15}CrN_6O_6)$, $1/3$ cząsteczki trichlorometanu i $5/3$ cząsteczek wody w jednostce asymetrycznej (Rys. 4). Na Rysunku 5 pokazano upakowanie przestrzenne powstałego kryształu wraz z występującymi wiązaniami wodorowymi. W upakowaniu krystalicznym ułożone wokół 3-krotnej osi symetrii cząsteczki $3(C_{18}H_{15}CrN_6O_6)$ są połączone poprzez silne N-H...O i słabe C-H...O wiązania wodorowe tworząc kolumny wzdłuż kierunku [0 0 1].



Rysunek 4. Asymetryczna część komórki elementarnej w kryształe (5-aminopirydino-2-karboksylanu)chromu(III), z pokazanym schematem oznaczania atomów oznaczania atomów (elipsoidy drgań temperaturowych na poziomie prawdopodobieństwa 25%) [14]

Figure 4. Asymmetric unit of unit cell in the crystal of (5-aminopyridine-2-carboxylate)chromium(III), showing the atom labelling scheme (with the 25% probability displacement ellipsoids) [14]

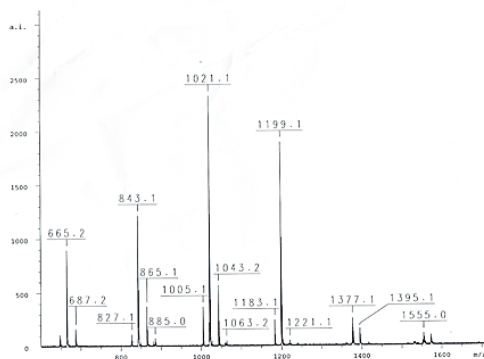


Rysunek 5. Upakowanie w kryształe (5-aminopirydino-2-karboksylanu)chromu(III) – widok wzdłuż osi c (wiązania wodorowe zaznaczono przerywanymi liniami) [14]

Figure 5. Crystal packing of (5-aminopyridine-2-carboxylate)chromium(III) viewed along the c-axis (hydrogen bonds are represented by dashed lines) [14]

Związek ten został zastosowany jako prekatalizator reakcji oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu. Na podstawie przeprowadzonej reakcji określono aktywność katalityczną prekatalizatora oraz zbadano powstałą mieszaninę oligomerów.

Analiza masowa (Rys. 6.) pozwoliła na określenie liczby merów w łańcuchach oligomerów oraz na określenie pików molekularnego. W załączonym widmie masowym zaobserwowano piki przy $m/z = 843,1$ (9 merów), $m/z = 1021,1$ (11 merów), $m/z = 1199,1$ (13 merów) i $m/z = 1377,1$ (15 merów). Zidentyfikowano pik molekularny o stosunku mas do ładunku $m/z = 1021,1$, gdzie w oligomerze stwierdzono 11 merów.



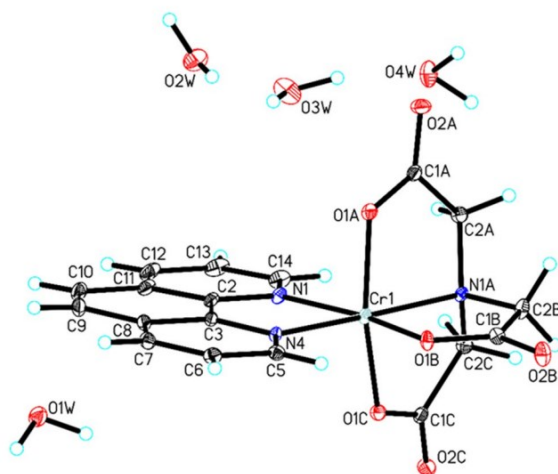
Rysunek 6. Widmo masowe produktów oligomeryzacji z użyciem jako prekatalizatora (5-aminopirydino-2-karboksylanu)chromu(III) [14]

Figure 6. Mass spectrum of the products of the oligomerization process with used as precatalyst (5-aminopyridine-2-carboxylate)chromium(III) [14]

Aktywność katalityczna obliczona na podstawie odpowiedniej zależności dla kompleksu chromu(III) w reakcji oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu wyniosła $336,48 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [14].

2.2. [NITRYLOTRIOCTAN-1,10-FENANTROLINA]CHROMU(III) TETRAHYDRAT

Kompleks chromu(III) z anionami nitrylotrioctanowymi oraz 1,10-fenantroliną (Rys. 7) krystalizuje w trójskośnej grupie przestrzennej P-1.



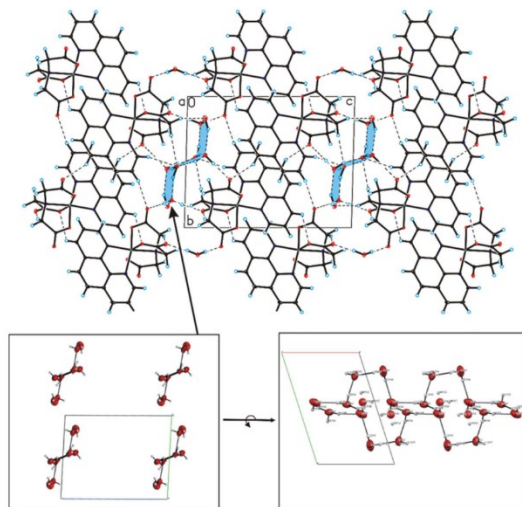
Rysunek 7. Asymetryczna część komórki elementarnej w kryształcie $[\text{Cr}(\text{NTA})(\text{phen})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, z pokazanym schematem oznaczania atomów (elipsoidy drgań temperaturowych na poziomie prawdopodobieństwa 25%)

Figure 7. Asymmetric unit of unit cell in the crystal of $[\text{Cr}(\text{NTA})(\text{phen})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, showing the atom-labelling scheme (with the 25% probability displacement ellipsoids) [15]

W kryształcie związku cząsteczki nitrylotrioctanowego związku kompleksowego chromu(III) z 1,10-fenantroliną łączą się poprzez wiązania wodorowe C-H \cdots O oraz oddziaływania π - π tworząc bloki wzdłuż osi *b*, natomiast cząsteczki wody oddziałują poprzez wiązania wodorowe O-H \cdots O tworząc centrosymetryczne, naprzemiennie ułożone klastry $(\text{H}_2\text{O})_4$ i $(\text{H}_2\text{O})_8$, które tworzą taśmy wzdłuż osi *a*. W upakowaniu krystalicznym sąsiednie bloki i taśmy są połączone poprzez wiązania wodorowe C-H \cdots O i O-H \cdots O tworząc trójwymiarową strukturę (Rys. 8).

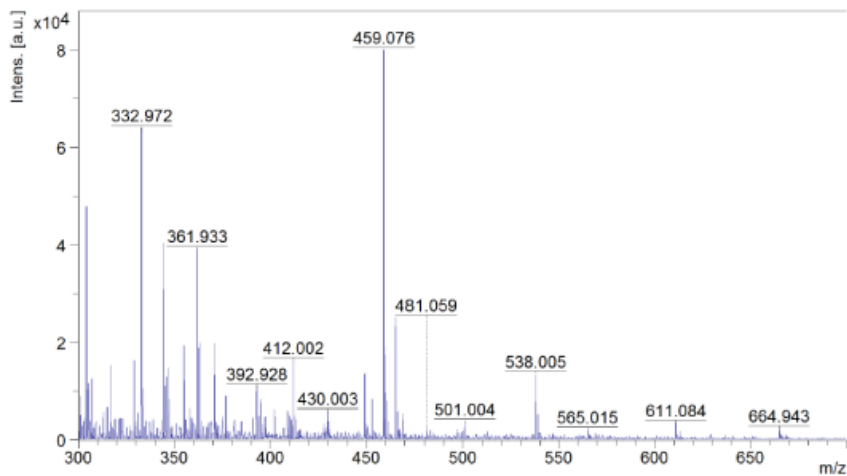
Aktywność katalityczna została zbadana dla prekatalizatora nitrylotrioctanu-1,10-fenantroliny)chromu(III) w reakcji oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu. Za pomocą analizy masowej wyznaczono liczby merów w łańcuchach oligomerowych (Rys. 9).

Aktywność katalityczna dla badanego prekatalizatora w reakcji oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu wyniosła $213,92 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [15].



Rysunek 8. Upakowanie w kryształach (nitritotriacetato-1,10-fenantroliny)chromu (III) tetrahydratu – widok wzdłuż osi a [15]

Figure 8. Crystal packing of (nitritotriacetato-1,10-phenanthroline)chromium(III) tetrahydrate viewed along a -axis [15]

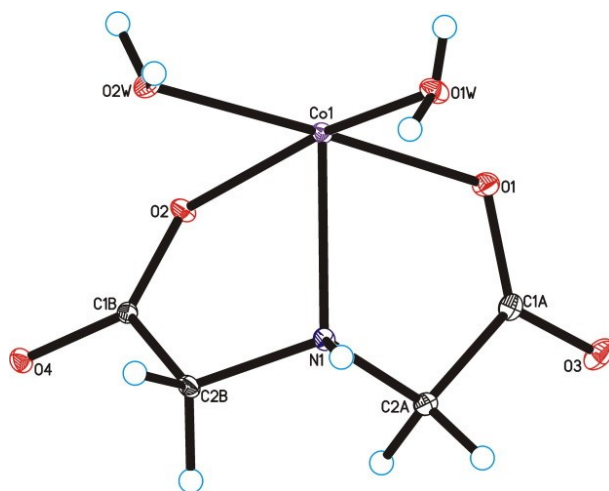


Rysunek 9. Widmo masowe dla produktów oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu [15]

Figure 9. Mass spectrum for oligomerization products of 2-chloro-2-propen-1-ol [15]

2.3. [DIAKWA-(IMINODIOCTAN)](KOBALTU)(II)

Iminodioctanowy kompleks kobaltu(II) to kolejny przedstawiciel wysoce aktywnych prekatalizatorów oligomeryzacji olefin – 2-chloro-2-propen-1-olu (Rys. 10).

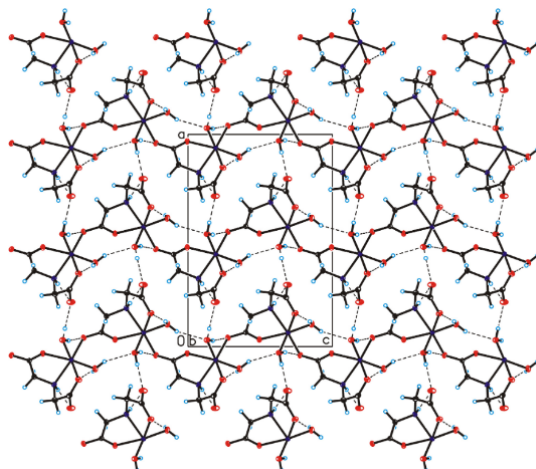


Rysunek 10. Asymetryczna część komórki elementarnej w kryształie iminodioctanowego kompleksu kobaltu(II) z pokazanym schematem oznaczania atomów (elipsoidy drgań temperaturowych na poziomie prawdopodobieństwa 25%) [16]

Figure 10. Asymmetric unit of unit cell in the crystal of iminodiacetate cobalt(II) complex, showing the atom-labelling scheme (with the 25% probability displacement ellipsoids) [16]

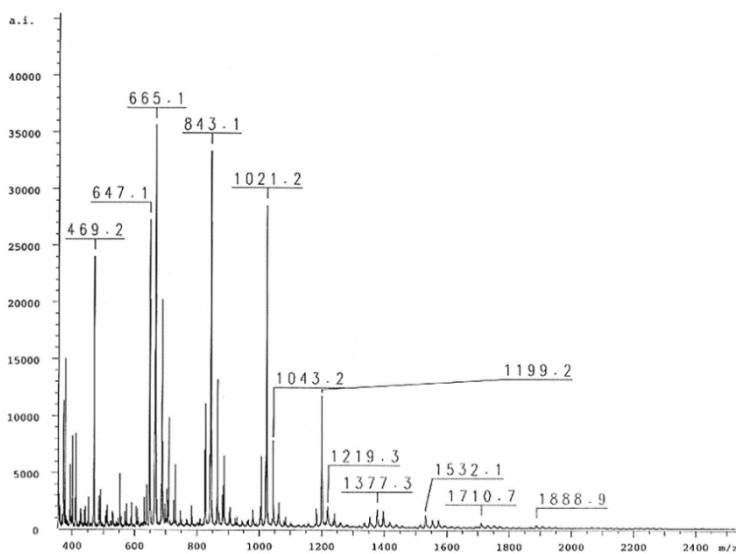
W upakowaniu krystalicznym kompleksu kobaltu(II) cząsteczki $[\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]$ tworzą polimeryczne łańcuchy (Rys. 11). Sąsiednie łańcuchy są połączone poprzez wiązania wodorowe $\text{N1-H1}\cdots\text{O3}$, $\text{O1W-H1WA}\cdots\text{O1}$, $\text{O1W-H1WB}\cdots\text{O2}$, $\text{O1W-H1WB}\cdots\text{O2W}$ i $\text{O2W-H2WB}\cdots\text{O4}$, tworząc warstwy wzdłuż kierunku $[0\ 0\ 1]$. Sąsiednie warstwy są połączone wiązaniem wodorowym $\text{O2W-H2WA}\cdots\text{O3}$ tworząc trójwymiarową strukturę.

Z zastosowaniem $[\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]$ jako prekatalizatora przeprowadzono reakcję oligomeryzacji chlorowej pochodnej alkoholu poliallilowego. W wyniku zastosowanej procedury otrzymano mieszaninę oligomerów. Następnie przeprowadzono szereg analiz, między innymi wyznaczono ilość merów oraz pik molekularny za pomocą MALDI-TOF MS (Rys. 12).



Rysunek 11. Upakowanie w kryształach $[\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]$ – widok wzdłuż osi b (wiązania wodorowe zaznaczono liniami przerywanymi) [16]

Figure 11. The crystal packing of $[\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]$ viewed along the b-axis (hydrogen bonds are represented by dashed lines) [16]



Rysunek 12. Widmo masowe dla produktów oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu z użyciem prekatalizatora $[\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [16]

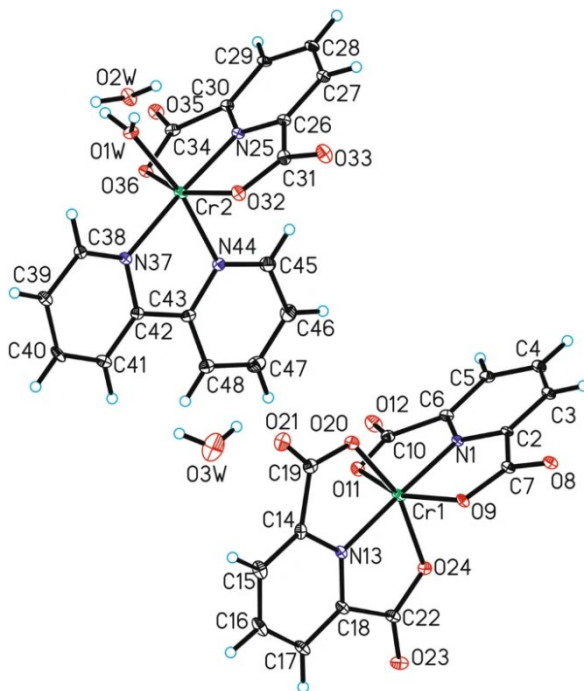
Figure 12. Mass spectrum for oligomerization products of 2-chloro-2-propen-1-ol with used as precatalyst $[\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [16]

Pik o największej intensywności, czyli pik molekularny, występuje przy $m/z = 665,1$. Oznacza to, że oligomer zawiera w łańcuchu siedem merów. Na załączonym widmie (Rys. 8) piki przy 469,2 m/z (5 merów), 843,1 m/z (9 merów), 1021,2 m/z (11 merów), 1199,2 m/z (13 merów) i 1377,3 m/z (15 merów) zostały zidentyfikowane.

Aktywność katalityczna dla badanego prekatalizatora w reakcji oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu wyniosła 759,04 $\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [16].

2.4. DIPIKOLINIANOWY ZWIĄZEK KOMPLEKSOWY CHROMU(III) Z 2,2'-BIPYRIDYLEM

$[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{dipic})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to kompleks mieszany zawierający w swojej budowie kation oraz przeciwjon organiczny (Rys. 13). Kation oparty jest na jonie chromu(III), do którego skoordynowany jest jeden anion dipic^{2-} , 2,2'-bipirydyl oraz cząsteczka wody. Przeciwjon stanowi kation chrom(III) z przyłączonymi dwoma anionami dipikolinianowymi.



Rysunek 13. Asymetryczna część komórki elementarnej w kryształach $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, z pokazanym schematem oznaczania atomów (elipsoidy drgań temperaturowych na poziomie prawdopodobieństwa 25%) [17]

Figure 13. Asymmetric unit of unit cell in the crystal of $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, showing the atom-labelling scheme (with the 25% probability displacement ellipsoids) [17]

W strukturze krystalicznej tetramery są połączone wiązaniami wodorowymi pomiędzy wodą koordynacyjną a wodą krystalizacyjną. Jeden atom tlenu z anionu dipikolinowego zawartego w $[\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]^+$ oddziałuje z wodą krystalizacyjną, atom tlenu pochodzący od anionu dipikolinianowego z anionem $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]^-$. W kryształach $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sąsiadujące jony są połączone oddziaływaniami $\pi_{(\text{bipy})} - \pi_{(\text{pikolina})}$ oraz wiązaniami wodorowymi C-H \cdots O tworząc kolumny wzdłuż osi *b*. Sąsiednie rurki są połączone poprzez wiązania wodorowe O-H \cdots O i C-H \cdots O pomiędzy jonami i cząsteczkami wody tworząc strukturę 3D.

Przeprowadzono również reakcję oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu z zastosowaniem wyżej opisanego związku. Stwierdzono, że wykazuje bardzo wysoką aktywność katalityczną. $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jako katalizator powoduje, że powstaje oligomer składający się z 15 monomerów (1389,5 g/mol) [17].

Tabela 2. Porównanie aktywności katalitycznych prekatalizatorów oligomeryzacji olefin przedstawionych w niniejszej pracy przeglądowej

Table 2. Comparison of catalytic activities of olefin oligomerization precatalysts presented in this review

Prekatalizator	Aktywność katalityczna [g·mmol ⁻¹ ·h ⁻¹]	Literatura
[5-aminopirydino-2-karboksylan]chromu(III)	336,48	14
[nitrylotrioctan-1,10-fenantrolina]chromu(III) tetrahydrat	213,92	15
[diakwa-(iminodiocctan)kobaltu(II)]	759,04	16
Dipikolinianowy związek kompleksowy chromu(III) z 2,2'-bipirydylem	2609,86	17
[VO(ida)(phen)]·2H ₂ O	608,97	18
[VO(oda)(H ₂ O) ₂]	1004,70	18
[VO(oda)(bipy)]·2H ₂ O	499,53	18
[VO(oda)(phen)]·1.5H ₂ O	358,97	18
[VO(ida)(H ₂ O)]·H ₂ O	799,10	18
[VO(ida)(bipy)]·2H ₂ O	811,13	18
[Cr(dipic)(H ₂ O) ₃]Cl·2H ₂ O	632,5	22
[Cr(dipic) ₂]Hdmbipy·2.5 H ₂ O	2254,57	17

Przedstawione wyżej kompleksy oksowanadu(IV) należą do grupy wysoce lub bardzo wysoce aktywnych prekatalizatorów. Porównując dane dostępne w literaturze z kompleksami wyżej przedstawionymi w Tabeli 1, można stwierdzić, że kompleksy zbadane w naszej grupie badawczej są lepszymi prekatalizatorami, ponieważ aktywności katalityczne znanych prekatalizatorów mieszczą się w zakresie 209-430 $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ [19,20,21]. Kompleksy oksowanadu(IV) z ida, oda, phen czy bipy wykazują aktywności katalityczne w zakresie 358,97-1004,70 $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Należy jednak podkreślić, że kompleksy znane w literaturze katalizują polimeryzację etylenu natomiast związki opisane w niniejszej pracy katalizują oligomeryzację 2-chloro-2-propen-1-olu [23-26].

Związki kompleksowe chromu(III) wymienione w Tabeli 1 również należą tylko i wyłącznie do prekatalizatorów wysoce lub bardzo wysoce aktywnych. Dipikolinianowy związek kompleksowy chromu(III) z 2,2'-bipirydylem jest przedstawicielem prekatalizatora, który należy do bardzo wysoce aktywnych, natomiast drugim związek kompleksowy, który wykazuje bardzo wysoką aktywność jest również związek kompleksowy chromu(III) z anionami dipikolinianowymi oraz dimetoksybipirydyną.

Interesującym związkiem kompleksowym jest oparty na kationie kobaltu(II) z przyłączonymi anionami iminodioctanowymi oraz dwoma ligandami akwa w koordynacyjnej sferze wewnętrznej. Porównując aktywność katalityczną prekatalizatorów opartych na różnych kationach metali z przyłączonymi anionami iminodioctanowymi i różnymi ligandami pomocniczymi, możemy stwierdzić, że wzrasta ona w następujących szeregu $[\text{VO}(\text{ida})(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O} < [\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2] < [\text{VO}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O} < [\text{VO}(\text{ida})(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

UWAGI KOŃCOWE

W dzisiejszych czasach materiały polimerowe stanowią jedną z najważniejszych dziedzin nauki, którą należy rozwijać. Rozwój technologii, dzięki którym będziemy mogli korzystać z oczekiwanych przez nas produktów polimeryzacji, o odpowiednich właściwościach w zależności od ich zastosowania stawia całą ludzkość przed bardzo wielkim i trudnym zadaniem. Musimy połączyć rozwój wszystkich technologii z odpowiednim zabezpieczeniem naszego środowiska naturalnego – naszej planety Ziemi. Wymienione wyżej związki koordynacyjne przyczyniają się do zmniejszenia zanieczyszczenia naszego środowiska naturalnego, dzięki stosowaniu nieodrastających warunków przeprowadzania reakcji w porównaniu do innych stosowanych do tej pory. Należy podkreślić, że prekatalizator usuwany podczas przeprowadzanej reakcji oligomeryzacji zostaje usunięty za pomocą mieszaniny rozpuszczalników (kwasu solnego oraz metanolu). Podsumowując, przedstawione w niniejszym artykule prekatalizatory należą do grupy wysoce aktywnych, interesujących związków, zarówno strukturalnie jak i katalitycznie. Aniony dipikolinianowe powodują wzrost aktywności katalitycznej

prekatalizatora, prawdopodobnie wskutek posiadania elektrodonorowych atomów. Prekatalizatory postmetalocenowe to bardzo ważna grupa związków, która wykazuje odpowiednie właściwości do stosowania ich w przemyśle.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Tworzywa sztuczne – Fakty 2013. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie*, opracowanie Stowarzyszenia Producentów Tworzyw Sztucznych Plastics Europe, <http://www.plasticseurope.pl/Document/tworzywa-sztuczne---fakty-2013.aspx?FolID=2> [dostęp on-line: 18.07.2022]
- [2] K. Czaja *Polimery* 1996, **41**.
- [3] P. Galii., G. Veccelio *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 1287.
- [4] W. Glenz *Industrial Prod. Eng.* 1987, **11**, 14.
- [5] <https://magazynprzemyslowy.pl/artykuly/branza-tworzyw-sztucznych-w-cieniu-pandemii> [dostęp on-line: 18.07.2022]
- [6] J.R. Severn, J. C. Chadwick, (Eds.) *Tailor-Made Polymers*; Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008.
- [7] M.A.A. AlMa'adeed, I. Krupa, Introduction. In *Polyolefin Compounds and Materials*; AlMa'adeed, M.A.-A., Krupa, I., Eds.; Springer Series on Polymer and Composite Materials; Springer International Publishing: Berlin/Heidelberg, Germany, 2016; 1.
- [8] T.J. Hutley, M. Ouederni, *Polyolefins—The History and Economic Impact*. In *Polyolefin Compounds and Materials*; AlMa'adeed, M.A.-A., Krupa, I., Eds.; Springer Series on Polymer and Composite Materials; Springer International Publishing: Berlin/Heidelberg, Germany, 2016; 13.
- [9] M.M. Stalzer, M. Delferro, T.J. Marks, Supported Single-Site Organometallic Catalysts for the Synthesis of High-Performance Polyolefins, *Catal. Lett.* 2014, **145**, 3.
- [10] M.D. Tabone, J.J. Cregg, E.J. Beckman, A.E. Landis, Sustainability Metrics: Life Cycle Assessment and Green Design in Polymers. *Environ. Sci. Technol.* 2010, **44**, 8264.
- [11] M. Stürzel, S. Mihan, R. Mülhaupt, From Multisite Polymerization Catalysis to Sustainable Materials and All-Polyolefin Composites *Chem. Rev.* 2016, **116**, 1398.
- [12] P.T. Anastas; J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1998.
- [13] R. Mülhaupt, Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics Dreams and Reality. *Macromol. Chem. Phys.* 2013, **214**, 159.
- [14] J. Malinowski, A. Sikorski, D. Jacewicz, J. Drzeżdżon, A new complex compound of chromium(III) with 5-aminopyridine-2-carboxylate anions—structure, physicochemical and catalytic properties, *Polyhedron*, 2020, **186**, 114616.
- [15] J. Malinowski, D. Jacewicz, A. Sikorski, M. Urbaniak, P. Rybiński, P. Parnicka, A. Zaleska-Medynska, B. Gawdzik, J. Drzeżdżon, Cat-CrNP as new material with catalytic properties for 2-chloro-2-propen-1-ol and ethylene oligomerizations: *Sci Rep*, **11**, 15212, 2021.
- [16] J. Drzeżdżon, J. Malinowski, A. Sikorski, B. Gawdzik, P. Rybiński, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, Iminodiacetate complex of cobalt(II) – Structure, physicochemical characteristics, biological properties and catalytic activity for 2-chloro-2-propen-1-ol oligomerization, *Polyhedron*, 2020, **175**, 114168.
- [17] J. Drzeżdżon, A. Sikorski, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, New type of highly active chromium(III) catalysts containing both organic cations and anions designed for polymerization of beta-olefin derivatives, *Sci Rep*, 2018, **8**, 2315.

- [18] J. Drzeżdżon, J. Malinowski, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, The oxydiacetate and iminodiacetate complexes of oxidovanadium(IV) as the new series of the catalysts for the oligomerization of beta-olefin derivatives, *Polyhedron*, 2020, **180**, 114409.
- [19] K. Nomura, X. Hou, R. Hoff, (ed.), in: *Handbook of Transition Metal Polymerization*, second ed., Wiley, Hoboken, 2018, 313.
- [20] P.T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics*, 1999, **18**, 2944.
- [21] N. Desmangles, S. Gambarotta, C. Bensimon, S. Davis, H. Zahalka, *J. Organomet.Chem.*, 1998, **562**, 53.
- [22] J. Drzeżdżon, D. Zych, J. Malinowski, A. Sikorski, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, Formation of 2-chloroallyl alcohol oligomers using a new crystalline dipicolinate complex of Cr(III) as a catalyst, *J. Catal.*, 2019, **375**, 287.
- [23] F. Zhong, R. Thomann, R. Müllhaupt, Tailoring Mono-, Bi-, and Trimodal Molar Mass Distributions and All-Hydrocarbon Composites by Ethylene Polymerization on Bis(imino)pyridine Chromium(III) Supported on Ultrathin Gibbsite Single Crystal Nanoplatelets, *Macromolecules*, 2019, **52**, 2701.
- [24] M. Chen, C. Chen, A Versatile Ligand Platform for Palladium and Nickel-Catalyzed Ethylene Copolymerization with Polar Monomers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 3094.
- [25] Severn, J.R.; Chadwick, J.C. Immobilisation of homogeneous olefin polymerisation catalysts. Factors influencing activity and stability. *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8979.
- [26] Belaid, I.; Monteil, V.; Boisson, C. *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*; Hoff, R., Thers, R., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 2017; Chapter 20.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 sierpnia 2022 r.