

**ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE CHROMU(III),
WANADU(IV) I KOBALTU(II) JAKO NOWE
PREKATALIZATORY POLIMERYZACJI OLEFIN**

**CHROMIUM(III), VANADIUM(IV) AND COBALT(II)
COMPLEX COMPOUNDS AS NEW OLEFIN
POLYMERIZATION PRECATALYSTS**

Joanna Drzeżdżon

*Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: joanna.drzezdzon@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Związki koordynacyjne jonów metali przejściowych jako nowe
prekatalizatory

1.1. Związki koordynacyjne chromu(III)

1.2. Związki koordynacyjne wanadu(IV)

1.3. Związki koordynacyjne kobaltu(II)

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Dr Joanna Drzeżdżon jest pracownikiem Katedry Chemii Ogólnej i Nieorganicznej 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 fizykochemicznych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych, a także zastosowań związków kompleksowych chromu(III), wanadu(IV) oraz kobaltu(II) jako katalizatorów polimeryzacji olefin. Jest współautorką 45 publikacji naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, a także 2 zgłoszeń patentowych.



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

ABSTRACT

The olefin polymerization catalysts constitute a large group of various compounds. Metallocene complexes are the largest part of this group. However, due to the instability at industrial plastics temperatures and the decomposition of complexes after MAO (or MMAO) activation, they have been partly replaced by non-metallocene compounds. This article concerns the studies on new non-metallocene precatalysts for the olefin polymerization and oligomerization.

The report focuses on the structure and the catalytic activities of the complexes of chromium(III), vanadium(IV) and cobalt(II) with the following ligands: dipicolinate, 2-pyridinecarboxylate, oxalate, oxydiacetate, iminodiacetate, 2,2'-bipyridine, 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine, 1,10-phenantroline. These complex compounds are highly active precatalysts for olefin polymerization and oligomerization. The complexes: $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ deserve special attention because they are new type of the precatalysts i.e. organic salt type complexes composed both of organic cations and anions. These compounds are not only interesting because of their structure but also because of their high catalytic activity.

Keywords: chromium, vanadium, cobalt, complex compounds, precatalysts, polymerization

Słowa kluczowe: chrom, wanad, kobalt, związki kompleksowe, prekatalizatory, polimeryzacja

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

2-pic	– anion 2-pirydynokarboksyłanowy
bipy	– 2,2'-bipirydył
dipic	– anion dipikolinianowy
dmbipy	– 4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydył
ida	– anion iminodioctanowy
IR	– spektroskopia w podczerwieni
MALDI-TOF-MS	– ang. <i>matrix-assisted laser desorption/ionization - time of flight - mass spectrometry</i>
MAO	– metyloaluminoksan
MMAO	– modyfikowany metyloaluminoksan
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
oda	– anion diglikolanowy
phen	– 1,10-fenantrolina

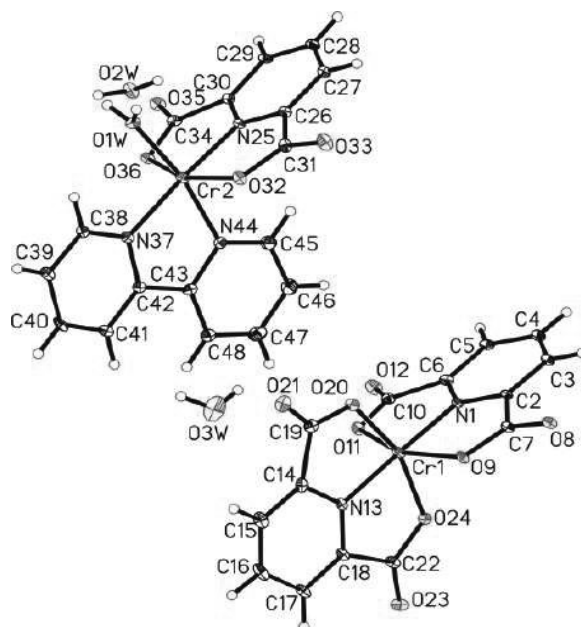
WPROWADZENIE

Współcześnie tworzywa sztuczne wykorzystywane są na całym świecie na ogromną skalę [1-3]. Jest to przyczyną poważnego problemu z zanieczyszczeniem środowiska oraz obecnością mikroplastiku w przyrodzie nieożywionej, ale też w organizmach [4, 5]. Badania prowadzone nad tworzywami sztucznymi mają na celu opracowanie sposobów syntez w oparciu o zasady „Zielonej chemii”. Stąd poszukuje się nowych katalizatorów i prekatalizatorów polimeryzacji i oligomeryzacji olefin, które będą wyróżniały się wysoką aktywnością katalityczną oraz spełnią wymagania procesu technologicznego.

1. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE JONÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH JAKO NOWE PREKATALIZATORY

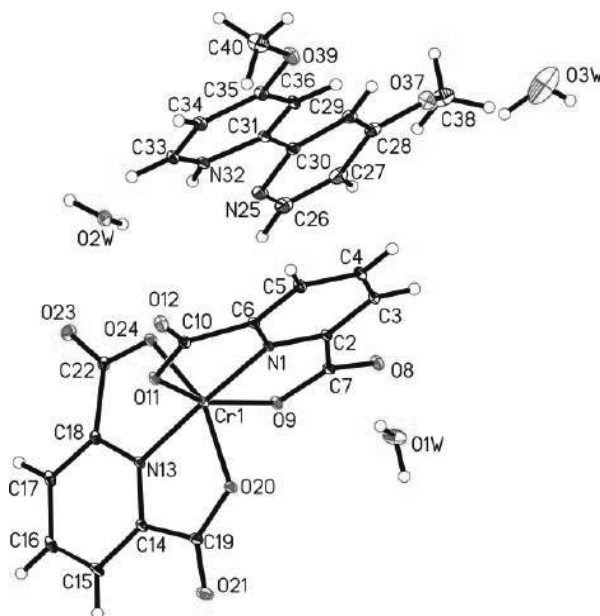
1.1. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE CHROMU(III)

Nowy typ prekatalizatorów stosowanych w polimeryzacji olefin i ich pochodnych stanowią związki kompleksowe chromu(III), które składają się z kationu i anionu organicznego [6-8]. Tego typu związki koordynacyjne to $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Rys. 1 i 2).



Rysunek 1. Struktura związku kompleksowego $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6]

Figure 1. Structure of the complex compound $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6]



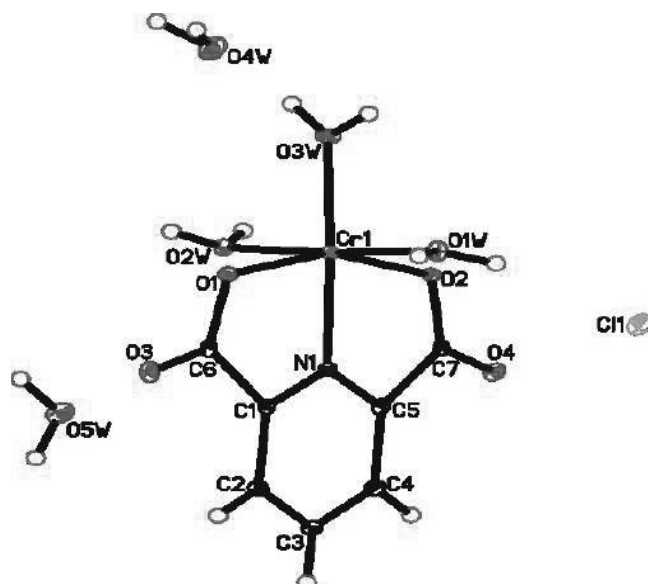
Rysunek 2. Struktura związku kompleksowego $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy} \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ [7]

Figure 2. Structure of the complex compound $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy} \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ [7]

Wymienione związki kompleksowe chromu(III) znajdują zastosowanie jako prekatalizatory w polimeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu. Warunki prowadzenia takiej oligomeryzacji nie są wymagające, ponieważ reakcja zachodzi w temperaturze pokojowej oraz pod ciśnieniem atmosferycznym. Cały proces musi być prowadzony w atmosferze azotu. Prekatalizatory są aktywowane przez toluenowy roztwór aluminoksanu - MMAO. Czas prowadzenia reakcji wynosi 45 minut. Tego typu prekatalizatory wykazują wysoką aktywność katalityczną. Dla związku kompleksowego $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aktywność katalityczna wynosi $2609,86 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, natomiast dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ $2254,57 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [7]. Oba katalizatory wykazują ponad 5-krotnie wyższą aktywność katalityczną w porównaniu z związkami koordynacyjnymi chromu(III) zawierającymi bis(imino)pirydyno-, imino-, alkoksy- i alkilotio-podstawione grupy cyklopentadienylowe i triazacykloheksanowe, które zostały zastosowane w polimeryzacji etylenu i propylenu [8-10].

Kolejnym prekatalizatorem stosowanym w oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu jest związek kompleksowy $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Rys. 3). Zawiera on wspólny ligand ze związkami opisanymi powyżej – anion dipikolinianowy. W przeciwieństwie do prekatalizatorów $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, które zawierały oba jony organiczne, prze-

ciwjonem do kationu koordynacyjnego jest anion chlorkowy.



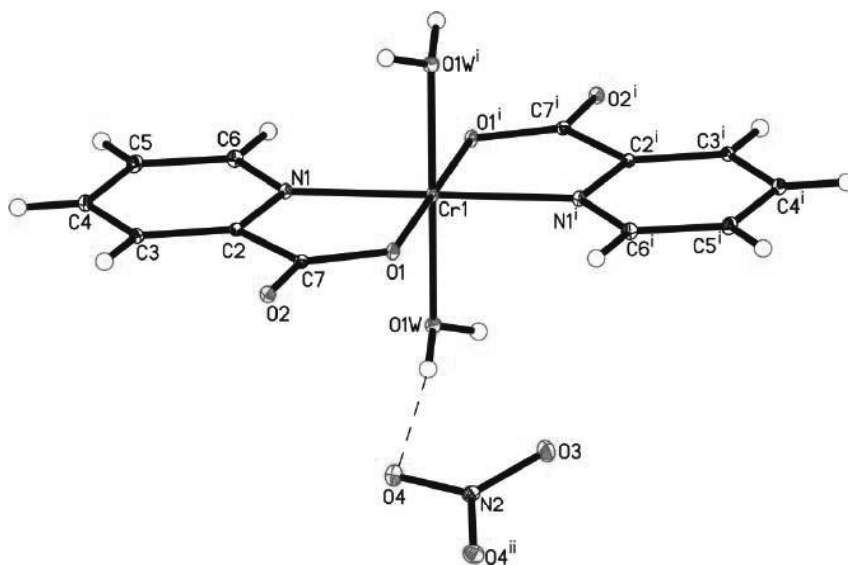
Rysunek 3. Struktura związku kompleksowego $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Figure 3. Structure of the complex compound $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Dipikolinianowy kompleks chromu(III) zastosowano jako katalizator reakcji oligomeryzacji. Produkty oligomeryzacji poddano analizie MALDI-TOF-MS, spektroskopii NMR i IR. Wyniki MALDI-TOF-MS pokazują, że pik molekularny odpowiada oligomerowi składającemu się z 7 merów (665,1 m/z). Ponadto w widmie MALDI-TOF-MS obecne są piki wskazujące na obecność oligomerów składających się z 9, 11, 13, 15 i 19 merów.

Widmo ^1H NMR uzyskanego produktu potwierdziły występowanie atomów wodoru związanych z atomem węgla zlokalizowanym w bezpośrednim sąsiedztwie grupy hydroksylowej - sygnały przy 5,55 - 5,41 ppm. Pik przy 1,68 ppm potwierdza obecność atomu wodoru z grupy hydroksylowej. Analiza widma ^{13}C NMR pokazuje, że pik przy 66,00 ppm potwierdza obecność atomu węgla związanego z grupą hydroksylową. Obecność pików w zakresie 74,30 - 73,82 ppm wskazała na obecność atomu węgla związanego z $-\text{CH}_2-\text{OH}$ wbudowanym w łańcuch oligomeru. Natomiast pik przy 140,84 ppm można przypisać atomowi węgla związanemu z grupą $-\text{CH}_3$ w toluenie.

Aktywność katalityczna związku $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynosi $632,5 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Na podstawie wartości aktywności katalitycznych związków kompleksowych $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ można wywnioskować, że wraz ze wzrastającą ilością anionów dipic w sferze koordynacyjnej prekatalizatora jego aktywność katalityczna jest coraz wyższa.

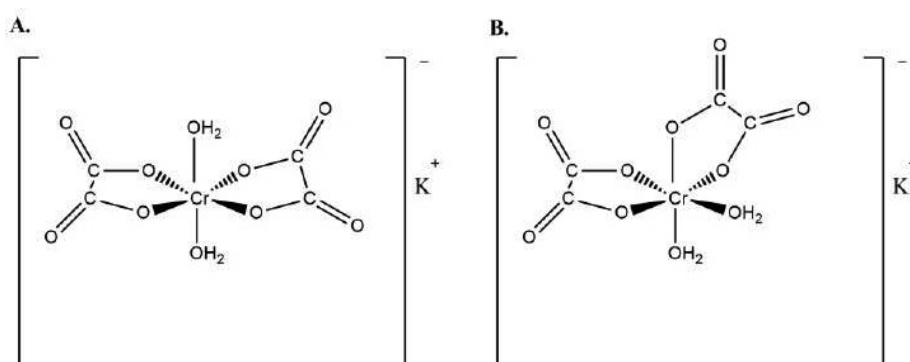
$[\text{Cr}(2\text{-pic})_2(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$ (Rys. 4) jest opublikowanym w 2018 r. nowym prekatalizatorem oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu [11]. Zawiera anion nieorganiczny jako przeciwjon dla kationu koordynacyjnego.



Rysunek 4. Struktura związku kompleksowego $[\text{Cr}(2\text{-pic})_2(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$
Figure 4. Structure of the complex compound $[\text{Cr}(2\text{-pic})_2(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$

Alkohol poli-2-chloroallilowy otrzymano jako produkt reakcji oligomeryzacji katalizowanej przez 2-pirydynokarboksyłowy związek kompleksowy chromu(III) (Rys. 4). Kompleks $[\text{Cr}(2\text{-pic})_2(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$ zastosowano po aktywacji przez MMAO w stosunku molowym $n_{\text{kompleks}}: n_{\text{MMAO}} = 1: 1000$. Oligomer 2-chloro-2-propen-1-olu zawiera 11 monomerów. Skład uzyskanego oligomeru potwierdzono metodami spektroskopowymi, w tym NMR i MS. Ponadto obliczono aktywność katalityczną $[\text{Cr}(2\text{-pic})_2(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$, która wynosi $1434,33 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Innym typem prekatalizatorów należących do grupy związków koordynacyjnych są szczawianowe kompleksy chromu(III) będące izomerami *cis* i *trans* (Rys. 5).



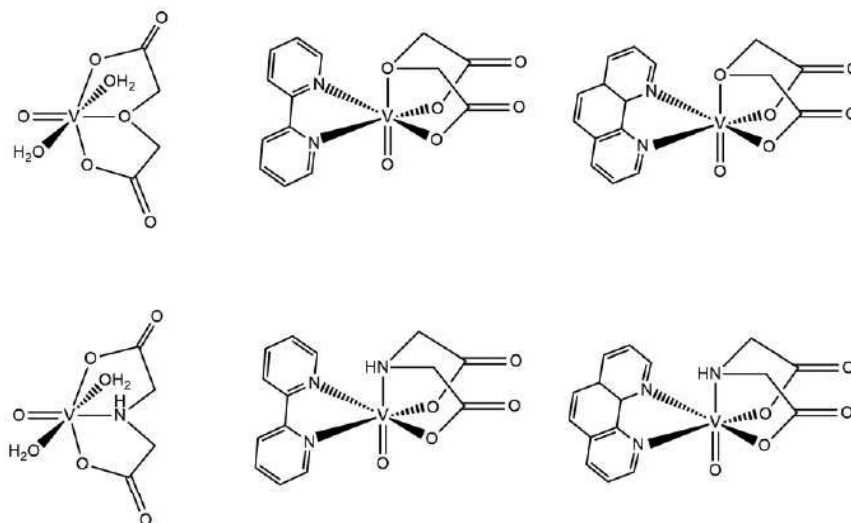
Rysunek 5. Związki kompleksowe $trans-K[Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 3H_2O$ (A) i $cis-K[Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2]$ (B)
Figure 5. The complex compounds $trans-K[Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 3H_2O$ (A) and $cis-K[Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2]$ (B)

Stwierdzono, że izomeria geometryczna związków kompleksowych chromu(III) nie ma wpływu na długość łańcucha otrzymanego oligomeru podczas zastosowania szczawianowych kompleksów chromu(III). Piki molekularne produktów oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu występują przy 665,4 m/z i 666,3 m/z dla procesu katalizowanego przez $cis-K[Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2]/MMAO$ i $trans-K[Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 3H_2O/MMAO$ [12]. Obecność pików przy wartościach około 660 m/z pozwala stwierdzić, że otrzymane produkty składają się z siedmiu monomerów 2-chloro-2-propen-1-olu.

Obliczone aktywności katalityczne mają wysokie wartości i wynoszą 2163,25 oraz 3479,15 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ odpowiednio dla $cis-K[Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2]$ i $trans-K[Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 3H_2O$ [12].

1.2. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE WANADU(IV)

Znane są prekatalizatory należące do grupy związków kompleksowych wanadu na II, IV i V stopniu utlenienia [3, 13]. Diglikolanowe i iminodiocjanowe związki kompleksowe wanadu(IV) z phen i bipy: $[VO(oda)(H_2O)_2]$, $[VO(oda)(bipy)] \cdot 2H_2O$, $[VO(oda)(phen)] \cdot 1,5H_2O$, $[VO(ida)(H_2O)] \cdot H_2O$, $[VO(ida)(bipy)] \cdot 2H_2O$ i $[VO(ida)(phen)] \cdot 2H_2O$ stanowią jedną z najnowszych grup prekatalizatorów stosowanych do oligomeryzacji pochodnych beta-olefin [14].



Rysunek 6. Diglikolanowe i iminodiglikolanowe związki wanadu(IV) [14]

Figure 6. The oxydiacetate and iminodiglycolate complex compounds of vanadium(IV) [14]

Analiza widm MALDI-TOF-MS produktów oligomeryzacji uzyskanych z użyciem diglikolanowych i iminodiglikolanowych związków kompleksowych wanadu(IV) z phen i bipy wykazała, że pik molekularny odpowiada oligomerowi zawierającemu 7 merów w przypadkach oligomeryzacji katalizowanej przez: $[\text{VO}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{VO}(\text{oda})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{VO}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{VO}(\text{ida})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{VO}(\text{ida})(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wyjątkiem jest przypadek zastosowania kompleksu $[\text{VO}(\text{oda})(\text{phen})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ jako katalizatora, który pozwala uzyskać pik molekularny odpowiadający oligomerowi zawierającemu 4 mery 2-chloro-2-propan-1-olu [14].

Wyniki badań ^1H i ^{13}C NMR również potwierdzają skład zsyntetyzowanych oligomerów. Na widmie ^1H NMR widocznych jest 6 pików singletowych i 1 dublet oraz na widmie ^{13}C NMR 3 piki singletowe i 1 pik multipletowy. Te piki zostały zarejestrowane dla oligomeru otrzymanego przy użyciu $[\text{VO}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ jako katalizatora. Podobne wyniki uzyskano dla produktów oligomeryzacji przeprowadzonych z pozostałymi pięcioma katalizatorami wanadu(IV) [14].

Dodatkowo analiza termogravimetryczna pozwoliła zbadać proces rozkładu termicznego zsyntetyzowanych produktów oligomeryzacji. Wyróżniono 4 etapy rozkładu termicznego dla układu, w którym $[\text{VO}(\text{oda})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jest katalizatorem i 5 etapów w przypadku procesów prowadzonych z zastosowaniem pozostałych katalizatorów będących kompleksami wanadu(IV).

Analiza IR produktów uzyskanych w wyniku termicznego rozkładu oligomerów pozwala zidentyfikować te związki chemiczne. Proces rozkładu termicznego oligomeru uzyskanego w procesie katalizowanym przez

$\text{VO}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2$] oraz wyniki badań IR produktów powstałych w procesie rozkładu termicznego pozwalają stwierdzić, że ubytek masy jest równy 9,78 % co odpowiada odszczepieniu 3 cząsteczek H_2O z cząsteczki 7 merowego oligomeru. W następnym etapie ubytek wynosi 14,47 %, co oznacza utratę 4 cząsteczek H_2O i 1 cząsteczki CO z oligomeru. W zakresie od 210 °C do 410 °C zmiana masy oligomeru wynosi - 13,16 %. Można stwierdzić, że w tym zakresie temperatur z cząsteczki oligomeru uwalniana jest 1 cząsteczka HCl i 1 cząsteczka CO_2 . Kolejna utrata masy wynosząca 7,75 % może wynikać z uwolnienia 1 cząsteczki CO_2 z oligomeru. Porównując produkty rozkładu termicznego oligomerów otrzymanych w wyniku katalizy z użyciem diglikolanowych i iminodioctanowych kompleksów wanadu(IV) są one jakościowo takie same. Wyjątek stanowi fakt, że wśród produktów procesu rozkładu termicznego oligomerów otrzymanych po zastosowaniu $[\text{VO}(\text{oda})(\text{bipy})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nie zidentyfikowano uwalniania HCl [14].

Tabela 1 pokazuje, że najbardziej aktywnym katalizatorem w oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu jest diglikolanowy związek kompleksowy wanadu(IV), ale wszystkie 6 związków kompleksowych należą do grupy wysoce aktywnych katalizatorów [14].

Tabela 1. Wartości aktywności katalitycznych dla diglikolanowych i iminodioctanowych kompleksów wanadu(IV)

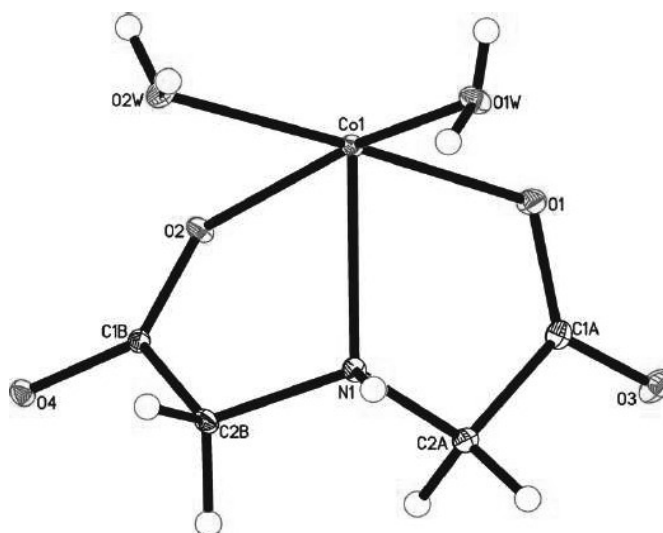
Table 1. The values of catalytic activities for oxydiacetate and iminodiacetate vanadium(IV) complexes

L.p.	Związek kompleksowy	Aktywność katalityczna [$\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]
1	$[\text{VO}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2]$	1004,70
2	$[\text{VO}(\text{oda})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	499,53
3	$[\text{VO}(\text{oda})(\text{phen})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	358,97
4	$[\text{VO}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	799,10
5	$[\text{VO}(\text{ida})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	811,13
6	$[\text{VO}(\text{ida})(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	608,97

1.3. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE KOBALTU(II)

Niemetalocenowe związki koordynacyjne kobaltu(II) jako prekatalizatory w polimeryzacji i oligomeryzacji olefin są w sposób znikomy opisane w literaturze. Wyniki badań opublikowane przez grupę Brookharta i grupę Gibsona pokazują, że katalizatory oparte na pięciokoordynacyjnych kompleksach kobaltu(II) z ligandami tridentnymi N-donorowymi zawierającymi podstawniki aryłowe pozwalają na uzyskanie polietylenu. Te kompleksy kobaltu(II) mają aktywność katalityczną równą $460 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ [15]. Najnowsze wyniki badań [16] pokazują, że związki koordynacyjne kobaltu(II) wykazują ogromny potencjał w dziedzinie chemii polimerów i produkcji materiałów poliolefinowych. Można oczekiwać, że związki te staną się nową ścieżką badań nad katalizatorami niemetalocenowymi.

Opisanym w 2020 r. nowym prekatalizatorem w oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu jest związek koordynacyjny $[\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Rys. 7) [16].



Rysunek 7. Struktura związku kompleksowego $[\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [16]

Figure 7. Structure of the complex compound $[\text{Co}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [16]

Iminodictanowy kompleks kobaltu(II) po aktywacji przez MMAO znalazł zastosowanie jako katalizator w reakcji oligomeryzacji zachodzącej w łagodnych warunkach t.j. temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Produkty oligomeryzacji zostały scharakteryzowane technikami MALDI-TOF-MS, NMR, IR, analizą termiczną oraz różnicową kalorymetrią skaningową.

Analiza MALDI-TOF-MS pozwoliła określić liczbę merów w badanym oligomerze. Pik o największej intensywności, tj. pik molekularny, zaobserwowano przy 665,1 m/z. Oznacza to, że oligomer zawiera siedem merów w swojej strukturze. Zostały też zidentyfikowane pozostałe 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).

Zarejestrowane widmo ^{13}C NMR pozwoliło określić rodzaje atomów węgla obecnych w otrzymanym oligomerze. Sygnał przy 66,0 ppm pochodzi od atomu węgla związanego z atomem tlenu w grupie hydroksylowej oligomeru. Zarejestrowane piki w zakresie 73,82 - 74,30 ppm wskazują na obecność atomu węgla związanego z atomem węgla w grupie $-\text{CH}_2\text{OH}$ pochodzącej z łańcucha oligomeru. Sygnał przy 112,61 ppm odpowiada atomowi węgla tworzącemu wiązanie podwójne, który jest bezpośrednio związany z atomem chloru. Ostatni pik 140,84 ppm pochodzi od atomu węgla związanego z grupą metylową pochodzącą z rozpuszczalnika t.j. toluenu.

Rozkład badanej próbki zawierającej oligomer przeprowadzono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Na zarejestrowanej krzywej rozkład próbki jest przedstawiony w postaci dużego sygnału endotermicznego z maksimum w temperaturze 125 °C. Poza tym na krzywej zaobserwowano mały egzotermiczny pik, w zakresie temperatur $\Delta T = 340 - 490$ °C, z maksimum w temperaturze 395 °C. Prawdopodobnie ten egzotermiczny sygnał wiąże się z palnością pozostałości po termicznym rozkładzie badanej próbki oligomeru. Na krzywej uzyskanej w wyniku analizy termicznej w zakresie temperatur od 50 do 150 °C rejestrowana jest gwałtowna utrata masy, co wiąże się z bardzo szybkim rozkładem termicznym badanego związku. Badany oligomer można rozkładać przez uwalnianie CO_2 , CO , H_2O i HCl . Maksymalna szybkość rozkładu badanego związku następuje w temperaturze 105 °C, osiąga wartość 8,94% / min.

Na podstawie otrzymanego produktu oligomeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu obliczono aktywność katalityczną iminodiocyanowego związku kompleksowego kobaltu(II), która wynosi $759,04 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ [16].

Analiza współczesnej literatury z zakresu polimeryzacji olefin [17, 18] pokazuje, że di-halogenko i alkilo-podstawione bis(arylimino)pirydynowe związki kompleksowe kobaltu(II) (zawierają 3 wiązania N-donorowe przez skondensowane karbocykliczne ligandy) są przedmiotem badań głównie w polimeryzacji etylenu. Jednak aktywności katalityczne takich związków są niskie. Mieszczą się w zakresie $2000 - 35200 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. W przypadku kompleksów Co(II) zawierających ugrupowanie donorowe $\text{P}=\text{O}$ aktywność katalityczna w reakcji polimeryzacji butadienu, mircenu, metakrylanu metylu i styrenu jest bardzo niska t.j. $13,1 - 34,5 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ [18].

UWAGI KOŃCOWE

Przedstawione w artykule prekatalizatory stanowią nową grupę związków o wysokiej aktywności katalitycznej. Ich synteza jest prosta i tania. Jednak nadal potrzebne jest poszukiwanie i przebadanie nowych niemetalocenowych związków kompleksowych, aby określić jakie ligandy i jakie cechy strukturalne prekatalizatorów determinują m. in. wysoką aktywność katalityczną w określonym procesie polimeryzacji lub oligomeryzacji.

Niniejszy artykuł ukazuje, że chemia tworzyw sztucznych jest dziedziną nauki stale rozwijającą się. Mimo istniejących rozwiązań w technologii otrzymywania polimerów i oligomerów potrzebne są nowe, jeszcze bardziej aktywne i stabilne katalizatory, które będą umożliwiały otrzymywanie polimerów i oligomerów w sposób przyjazny środowisku. Dodatkowo warto też wspomnieć o konieczności modyfikacji sposobu syntezy „plastików”, aby uzyskiwane produkty były biodegradowalne.

PODZIĘKOWANIA

Praca wspierana finansowo przez Narodowe Centrum Nauki w ramach dotacji 2015/19/N/STS/00276.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] N.P. Tipnis, D.J. Burgess, *Int. J. Pharm.* 2018, **544**, 455.
- [2] Y. Chen, L. Wang, H. Yu, Y. Zhao, R. Sun, G. Jing, J. Huang, H. Khalid, N.M. Abbasi, M. Akram, *Prog. Polym. Sci.* 2015, **45**, 23.
- [3] V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* 2003, **103**, 283.
- [4] T.S. Galloway, M. Cole, C. Lewis, *Nature Eco. Evol.* 2017, **1(5)**, 0116.
- [5] A. Schindler, M. Doedt, Ş. Gezgin, J. Menzel, S. Schmölder, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017, **129**, 833.
- [6] N.M. Halim, V. Abramov, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z Naturfors Pt B*, 2011, **66**, 685.
- [7] J. Drzeżdżon, A. Sikorski, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, *Sci. Rep.* 2018, **8**, 2315.
- [8] I. Vidyaratne, J. Scott, S. Gambarotta, R. Duchateau, *Organometallics*, 2007, **26(13)**, 3201.
- [9] A. Döhning, J. Göhre, P.W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics*, 2000, **19**, 388.
- [10] R.D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, S. Grimm, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2000, **39(23)**, 4337.
- [11] J. Drzeżdżon, A. Sikorski, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, *Sci. Rep.* 2018, **8**, 8632.
- [12] J. Drzeżdżon, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, *J. Chem. Sci.* 2018, **130**, 116.
- [13] C. Lorber, B. Donnadiu, R.J. Choukroun, *Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, **24**, 4497.
- [14] J. Drzeżdżon, J. Malinowski, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, *Polyhedron*, 2020, **180**, 114409.
- [15] M. Brookhart, B.L. Small, *WO Patent Application 9902472*, 10 July 1998.
- [16] J. Drzeżdżon, J. Malinowski, A. Sikorski, B. Gawdzik, P. Rybiński, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, *Polyhedron*, 2020, **175**, 114168.

- [17] Z. Wang, G.A. Solan, W. Zhang, W.H. Sun, *Coordin. Chem. Rev.*, 2018, **363**, 92.
- [18] Z. Wang, G.A. Solan, Q. Mahmood, Q. Liu, Y. Ma, X. Hao, W.H. Sun, *Organometallics*, 2018, **37(3)**, 380.
- [19] D. Yang, Q. Gan, H. Chen, W. Ying, J. Zhao, X. Jia, D. Gong, *Inorg. Chim. Acta*, 2019, **496**, 119046.

Praca wpłynęła do Redakcji 2 marca 2020 r.