

WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH JONÓW WANADU W PROCESIE POLIMERYZACJI OLEFIN

CATALYTIC PROPERTIES OF COORDINATION COMPOUNDS OF VANADIUM IONS IN THE POLYMERIZATION OF OLEFINS

**Kacper Pobłocki*, Marta Pawlak, Joanna
Drzeżdżon, Dagmara Jacewicz**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Katedra Technologii Środowiska,
Pracownia Materiałów i Procesów Katalitycznych
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: kacper.poblocki@phdstud.ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Katalizatory stosowane w reakcji polimeryzacji wybranych olefin
 - 1.1. Projektowanie katalizatorów jonów metali przejściowych
2. Właściwości katalityczne związków postmetalocenowych w polimeryzacji olefin
 - 2.1. Związki koordynacyjne jonów V(III)
 - 2.2. Związki koordynacyjne jonów V(IV)
3. Właściwości katalityczne związków typu MOF w reakcji polimeryzacji olefin
 - 3.1. MOF na bazie jonów wanadu

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Kacper Pobłocki – doktorant Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego. Jego tematyka badawcza ogniskuje się wokół projektowania i syntezy nowych związków koordynacyjnych oraz badaniem ich właściwości fizykochemicznych i katalitycznych. Obecnie realizuje badania w ramach projektu Perły Nauki. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0001-6428-1495>

Mgr Marta Pawlak – doktorantka Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, w 2022 roku ukończyła studia magisterskie z Chemii ze specjalnością chemia biomedyczna na Uniwersytecie Gdańskim. Projekt doktorski realizuje w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jej tematyka badań skupia się na projektowaniu syntez związków koordynacyjnych, opartych na metalach grup dalszych oraz wykorzystanie ich w reakcjach oligomeryzacji. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0002-3871-1313>

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 60 publikacji naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Europejskiego Towarzystwa Chemicznego.



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

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw. UG – urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała także 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 właściwości fizykochemiczne, katalityczne oligomeryzacji olefin oraz antyoksydacyjne nowo otrzymanych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 102 to publikacje wydane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



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

ABSTRACT

Recently, there has been an increased interest in designing new catalytic systems for olefin polymerization reactions. Scientists' research focuses on the design of cheap, green precatalysts based on transition metal ions, i.e. vanadium(III), and vanadium(IV). This review summarizes recent reports on the catalytic properties of vanadium coordination compounds in olefin polymerization reactions. Additionally, the latest publications on using heterogeneous metal-organic frameworks (MOFs) based on vanadium in the coordination polymerization of olefins will be presented.

Keywords: vanadium(IV), vanadium(III), polymerization, olefins

Słowa kluczowe: wanad(IV), wanad(III), polimeryzacja, olefiny

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

bipy	– 2,2'-bipirydyna
DBT	– dibenzotiofen
DEAC	– chlorek dietyloglinu (ang. <i>diethylaluminum chloride</i>)
dipic	– anion dipikolinianowy
dmbipy	– 4,4'-dimetoksy-2,2'-dipirydył
ETA	– trichlorooctan etylu (ang. <i>ethyl trichloroacetate</i>)
H ₂ salen	– N,N'-etylenobis(salicylidenoimina)
H ₂ aceten	– N,N'-etylenobis(2-hydroksyacetofenonoimina)
H ₂ acacen	– N,N'-etylenobis(acetyloacetonoimina),
H ₂ acetph	– N,N'-fenyleno-1,2-bis(2-hydroksyacetofenonoimina))
HT-GPC	– (ang. <i>High Temperature Gel Permeation Chromatography</i>)- wysokotemperaturowa chromatografia żelowa
kat.	– katalizator
MAO	– metyloaluminoksan
MMAO-12	– modyfikowany metyloaluminoksan-12
MOF	– szkielet metaloorganiczny
Mw	– masowo (wagowo) średnia masa molowa
Mn	– liczbowo średnia masa molowa
Mw/Mn lub PDI	– polidispersyjność (rozzrzut masy cząsteczek polimeru)
ODA	– anion diglikolinianowy
PE	– polietylen
Phen	– 1,10-fenantrolina
PMe ₂ Ph	– dimetylofenylofosfina
SEC	– chromatografia wykluczenia
TDA	– anion tiodioctanowy
TIBA	– triizobutyloglin (ang. <i>triisobutylaluminum</i>)
TEA	– trietyloglin (ang. <i>triethylaluminum</i>)
TON	– maksymalna wartość konwersji monomeru na jednostkę katalizatora
TOF	– częstotliwość obrotów katalizatora (TON · h ⁻¹)
Tm	– temperatura topnienia
wag.	– wagowego
χ	– krystaliczność

WPROWADZENIE

Poliolefiny jest to jedna z najważniejszych przemysłowo grup materiałów polimerowych. Projektowanie katalizatorów do polimeryzacji olefin przez długi czas koncentrowało się głównie na wykorzystaniu katalizatorów opartych na jonach Ti(IV), Zr(IV). W ostatnim czasie więcej uwagi zaczęto poświęcać układom katalitycznym opartym na jonach grup od 8 do 11 tj. Ni(II), Co(II), Fe(II), które wykazują wysokie właściwości katalityczne [1]. Warto pamiętać, że katalizatory zawierające w swoich strukturach jony metali od 8 do 11 grupy układu okresowego w połączeniu z ligandami, najczęściej organicznymi, tj. kwas dipikolinowy, 2,2'-bipirydył, kwas iminodioctowy, 1,10-fenantrolina, kwas diglikolowy i kwas trimetylodiocowy, wymagają aktywacji za pomocą kokatalizatora tj. metyloaluminoksan (MAO), trimetyloglin (TMA) lub AlEt₂Cl [2]. Potencjał układów katalitycznych związków zawierających jony metali przejściowych jako katalizatorów do polimeryzacji olefin, został zauważony dzięki odkryciu, w połowie lat 90-tych, katalizatorów opartych na jonach niklu(II), palladu(II) i ligandach α -diiminowych, 2-iminopirydynowych, lub 8-arylonaftyloaminowych, które okazały się zdolne do polimeryzacji liniowego lub silnie rozgałęzionego polietylenu [2].

Polietylen jest najbardziej rozpowszechnionym materiałem polimerowym na świecie, jego produkcja stanowi ok. 30% masy polimerów wytwarzanych globalnie. Polimer ten góruje nad innymi materiałami polimerowymi ze względu na swoje właściwości mechaniczne (wysoka wytrzymałość i rozciągliwość, bardzo dobra odporność na ścieranie), dużą dostępność oraz niską cenę surowców, z których jest wytwarzany [3,4]. Polietylen aktualnie jest najczęściej stosowanym materiałem polimerowym w życiu codziennym, a jego wykorzystanie prawdopodobnie będzie rosło w kolejnych latach. Katalizatory oparte na jonach metali swoimi właściwościami i zaletami znacznie przewyższają inne katalizatory stosowane w polimeryzacji olefin. Do najważniejszych zalet katalizatorów postmetaloceńowych zalicza się [2]:

- możliwość dostosowania właściwości katalizatora do potrzeb konkretnej reakcji;
- możliwość tworzenia stereoregularnych olefin;
- możliwość tworzenia polimerów o pożądanym właściwościach i strukturze poprzez zmodyfikowanie struktury katalizatora;
- trwalsze oraz tańsze w produkcji w porównaniu z innymi katalizatorami metalocenowymi;
- obecność kokatalizatora pozwalająca na uproszczenie składu katalizatora oraz zwiększenie odporności układu katalitycznego.

Katalizatory postmetalocenowe posiadają również wady, a największa z nich to brak heterogeniczności. Stanowi ona istotną przeszkodę w oddzieleniu katalizatora od roztworu, co może powodować zanieczyszczenie powstałych produktów. Z tego powodu katalizatory heterogeniczne są znacznie bardziej preferowane w procesie polimeryzacji olefin. W literaturze można znaleźć coraz więcej przykładów, nowych heterogenicznych katalizatorów tego typu. Przykładami takich katalizatorów są tlenek glinu, mezoporowata krzemionka, zeolity, a także zyskujące na popularności w ostatnim czasie szkielety metaloorganiczne (MOF). Takie katalizatory często przewyżniają wady (są bardziej stabilne i selektywne oraz istnieje możliwość ich recyklingu), klasycznych katalizatorów postmetalocenowych, a także często wykazują wysoką aktywność katalityczną [5–7]. Synteza oraz projektowanie nowych katalizatorów do polimeryzacji etylenu jest niezwykle ważna oraz umożliwia otrzymanie tego polimeru na dużą skalę w warunkach przyjaznych dla środowiska. Dzięki odpowiedniemu doborowi ligandów oraz soli metali, możliwe jest otrzymanie katalizatora, którego zastosowanie ze względu na właściwości oraz aktywność katalityczną będzie korzystne ekonomicznie i przemysłowo.

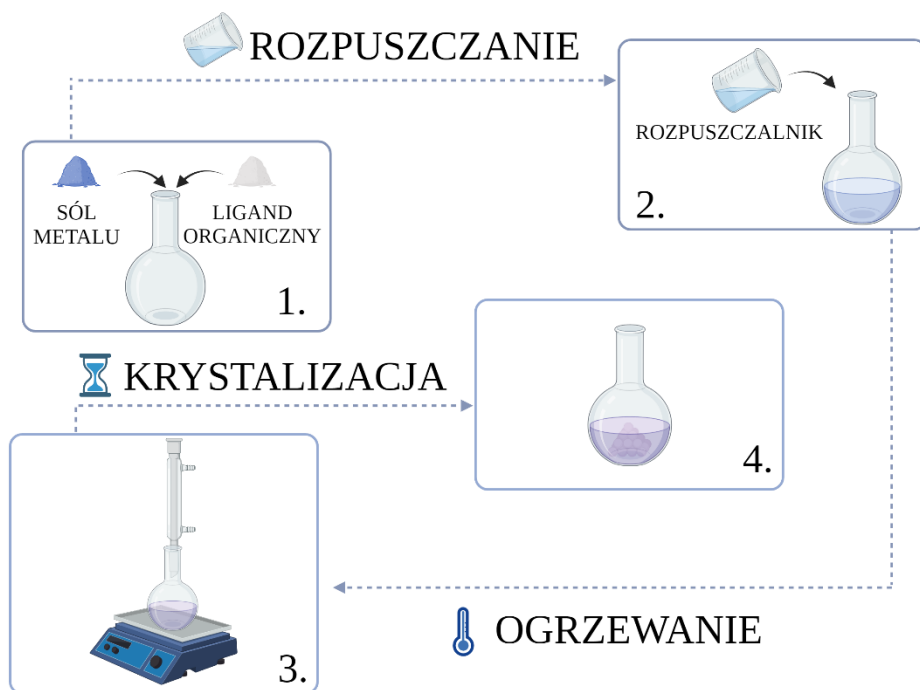
1. KATALIZATORY STOSOWANE W REAKCJI POLIMERYZACJI OLEFIN

1.1. PROJEKTOWANIE KATALIZATORÓW JONÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH

Zaplanowanie struktury katalizatora o określonych właściwościach, nie jest prostym zadaniem. Jest to jednak niezwykle istotne i umożliwia otrzymanie katalizatorów o wysokich wartościach aktywności katalitycznej oraz pozwalających na otrzymanie polimerów o kontrolowanych strukturach. Aktualnie w literaturze dostępnych jest coraz więcej artykułów informujących o wpływie struktury katalizatorów na właściwości katalityczne w reakcjach polimeryzacji olefin. Publikacje te przedstawiają wpływ jonu metalu oraz jego stopnia utlenienia, a także wpływ rodzaju liganda i jego modyfikacji na szybkość z jaką produkowane są polimery [8–10]. Z danych literaturowych wynika, że symetria kompleksu jako prekatalizatora w polimeryzacji olefin wpływa na morfologię otrzymywanych polimerów w szczególności na jego krystaliczność [11].

Projektowanie struktury oraz zaplanowanie właściwości katalitycznych układów katalitycznych opartych na jonach metali przejściowych można zacząć już od etapu ich syntezy. Synteza materiałów zawierających jony metali przejściowych jest łatwym i tanim procesem, do którego można wykorzystać przyjazne dla środowiska substraty oraz rozpuszczalniki. W syntezie katalizatorów zawierających jony metali przejściowych wyróżniono 3 etapy (Rys. 1) [1]:

- (1) rozpuszczenie substratów w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku;
- (2) podgrzanie powstałego roztworu do temperatury wrzenia;
- (3) krystalizację.



Rysunek 1. Ogólny schemat przykładowej syntezy katalizatorów postmetaloceenowych
 Figure 1. General scheme of an exemplary synthesis of post-metallocene catalysts

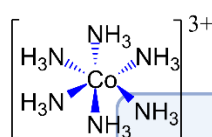
Rozpuszczalniki najlepiej dobrać tak, aby wszystkie wybrane do syntezy substraty były w nich dobrze rozpuszczalne. Jeśli jest to konieczne do syntezy można również zastosować dwa lub więcej rozpuszczalników jednocześnie. Substraty stosowane do syntezy to zazwyczaj nieorganiczne sole metali (np. chlorki, węglany), które są źródłem znajdujących się w centrum koordynacyjnym jonów metali i związki organiczne, które mogą pełnić rolę dołączonych do centrum metalicznego ligandów. Ponadto jako rozpuszczalniki często stosowana jest woda oraz rozpuszczalniki polarne, powszechnie zaliczane do grupy „zielonych” rozpuszczalników. Etap podgrzewania polega na utrzymaniu powstałego roztworu przez kilka godzin w temperaturze wrzenia. Charakterystyczna dla tego etapu jest towarzysząca podgrzewaniu zmiana barwy roztworu, co informuje nas o reakcji jaka zaszła pomiędzy solami metali oraz związkami pełniącymi rolę ligandów. Najbardziej czasochłonnym etapem jest krystalizacja, podczas tego etapu ostudzony roztwór jest odstawiany w bezpieczne miejsce i pozostawiany w celu wytrącenia kryształów. Powstałe po krystalizacji kryształy związków kompleksowych wyko-

rzystujemy jako prekatalizatory w reakcji polimeryzacji i oligomeryzacji olefin[1]. Przedstawiony opis syntezy jest ogólnym schematem, który może różnić się w zależności od oczekiwanego katalizatora. Dokładne procedury syntezy danego katalizatora dostępne są w literaturze [12–14].

Podczas projektowania katalizatorów istotny jest również dobór odpowiedniego jonu metalu znajdującego się w centrum koordynacyjnym. Powodem, dla którego wybierane są właśnie jony metali przejściowych jest wiele. Przede wszystkim metale takie jak wanad, nikiel i molibden znajdują się w bloku *d* układu okresowego. Ze względu na swoje położenie w układzie okresowym posiadają niecałkowicie wypełnione orbitale molekularne. Dostępność wolnych orbitali *d* umożliwia tworzenie wiązań koordynacyjnych wokół atomu centralnego ligandów posiadających wolne pary elektronowe. Następnie powstała w wyniku tej zależności struktura kompleksu ma wpływ na przebieg katalizowanej reakcji [15]. Jedną z najważniejszych cech jonów metali przejściowych, która jest często niedoceniana jest to, że ich formy kationowe mogą być wysoce elektrofilowe, umożliwiając oddziaływanie z olefiną, z dużą szybkością. Wartościowość jonu metalu, jest kolejnym czynnikiem, na który trzeba zwrócić uwagę i wpływającym na aktywność związku kompleksowego kationu metalu w procesie polimeryzacji olefin. Kationy metali o najwyższej możliwej wartościowości wykazywać będą wyższe wartości aktywności katalitycznej, wynika to z faktu, że związki o wyższej wartościowości mają zdolność do wymiany większej liczby elektronów w porównaniu ze związkami na niższym stopniu utlenienia. Na aktywność katalizatorów mają również wpływ czynniki obecne w środowisku reakcji, czynniki te mogą konkurować z centrum aktywnym jonu metalu, powodując całkowitą lub częściową utratę właściwości katalitycznych [16]. Dlatego ligandy wybierane do syntezy katalizatorów muszą posiadać wolną parę elektronową, która łączy się z kationem metalu i będzie chronić je przed wpływem niebezpiecznych czynników tj. zanieczyszczenia, czynniki dezaktywujące centrum aktywne tj. grupy polarne monomerów [15].

Nieodłączną częścią struktury każdego katalizatora metali przejściowych jest ligand skoordynowany z kationem metalu. Związki kompleksowe, stosowane jako katalizatory mogą posiadać jeden, dwa, a nawet trzy ligandy. Dodatkowo wyróżnia się ligandy jedno, dwu i trójdonorowe, które mogą łączyć się za pomocą różnych atomów donorowych (najczęściej ligandy O-, S-, N- donorowe). Odpowiednio dobrany ligand pozwala na modyfikację sfery koordynacyjnej katalizatorów [17]. Takie modyfikacje pozwalają na otrzymanie związków o odpowiedniej gęstości elektronowej, a co za tym idzie katalizatorów o specyficznych właściwościach. Ligandy w katalizatorach koordynacyjnych posiadają określone funkcje (Rys. 2): kontrolują liczbę koordynacyjną jonu metalu, kontrolują geometrię koordynacyjną jonu metalu, kontrolują formalny stan utlenienia jonu metalu, a także pełnią funkcję

ochrony sferycznej i wpływają na stereoselektywność miejsca aktywnego. Kontrolowanie liczby koordynacyjnej oraz geometrii kationu metalu pomaga w określeniu struktury związku kompleksowego, a także zapobiega zmianie stopnia utlenienia tego jonu metalu. Natomiast ochrona sferyczna miejsca aktywnego nie pozwala na przyłączenie innego, niepożądanego ligandu do centrum koordynacji i chroni to miejsce przed wpływem niebezpiecznych czynników obecnych w środowisku reakcji [1,18,19]. Aktywność katalityczna kompleksów zależy również od struktury stosowanego liganda, największy wpływ na zmianę właściwości katalitycznych w związku wywierają charakter chemiczny, natura oraz zawada steryczna w ligandach.



kontrola nad liczbą
koordynacyjną
jonu metalu

kontrola nad
geometrią
koordynacyjną
jonu metalu



kontrola nad
formalnym stanem
utlenienia jonu
metal

ochrona
koordynacyjna
jonu metalu

Rysunek 2. Rola ligandów w kompleksach metali podczas polimeryzacji
Figure 2. The role of ligands in metal complexes during polymerization

Rozwój technik projektowania katalizatorów jonów metali przejściowych grup 8-11 wynika głównie z lepszego zrozumienia czynników, które są ważne dla stabilizacji centrów aktywnych katalizatorów podczas reakcji polimeryzacji i możliwości kontrolowania aktywności i selektywności katalizatorów. Ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości katalityczne jest również dobór odpowiedniego aktywatora stosowanego podczas reakcji polimeryzacji. Metyloaluminoksan (MAO) oraz jego zmodyfikowane formy jak MMAO-12 (7%

wag. glinu w toluenie) zapewniają wysoce aktywne i długotrwałe układy katalityczne [1,20,21].

2. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE ZWIĄZKÓW POSTMETALOCENOWYCH

2.1. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE JONÓW WANADU(III)

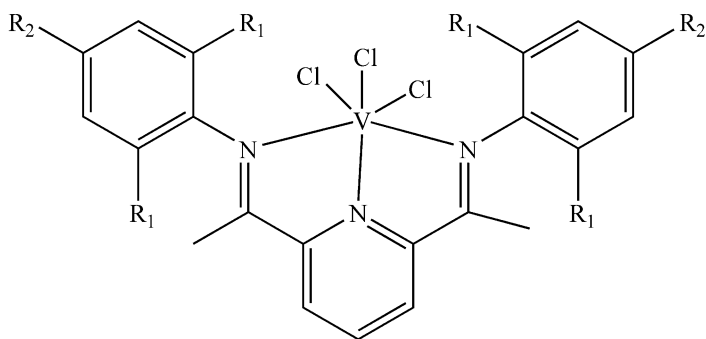
Związki wanadu są od dawna stosowane w produkcji poliolefin na szeroką skalę np. katalizatory Zieglera-Natty oparte na jonach wanadu(III) [22]. Prekatalizatory należące do grupy związków koordynacyjnych zazwyczaj występują na III, IV i V stopniu utleniania. Katalizatory wanadowe rzadko wykazują wysoką aktywność katalityczną w porównaniu do innych prekatalizatorów na bazie jonów metali z grupy IV. Pomimo tego wykazują wiele zalet, takich jak tworzenie polietylenu z ultrawysoką masą cząsteczkową lub większą inkorporacją komonomera w łańcuchu polimeru (np. kopolimeryzacja alfa-olefin z etylenem) [22,23].

Pierwszym przykładem będą badania poświęcone aktywności katalitycznej związku koordynacyjnego bis(imino)pirydylo wanadu(III) (Rys. 3). Związek koordynacyjny wykazał wyższą aktywność katalityczną z użyciem TIBA jako aktywatora, niż z TEA. Z kolei najniższą aktywność katalityczną osiągnięto stosując chlorek dietyloglinu (DEAC) jako aktywator ($23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) (Tabela 1) [24]. W reakcji, w której prekatalizator został aktywowany trietyloglinem powstał polietylen o niskiej masie cząsteczkowej. Dodatkowo immobilizowano prekatalizatory na nośnikach tj. montmorylonit (Mg^{2+} -Mont) i SiO_2 . Katalizatory na bazie Mont (aktywowane TIBA), wykazały 2,5 razy wyższą aktywność katalityczną, niż katalizatory oparte na SiO_2 . Stwierdzono, że pole powierzchni BET nośników nie odgrywało znaczącej roli, ponieważ pole powierzchni Mg^{2+} -Mont wyniosło ($17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a SiO_2 ($281 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Uzyskano większą aktywność katalityczną stosując Mg^{2+} -Mont prawdopodobnie dlatego, że ulegał on wolniejszej dezaktywacji, a więc był materiałem bardziej stabilnym [24].

Tabela 1. Polimeryzacja etyleny i kopolimeryzacja etyleny z 1-heksenem przy użyciu kompleksu 1 i 2 [24]
 Table 1. Polymerization of ethylene and copolymerization ethylene with 1-hexene using complex 1 and 2

Prekatalizator ^a	t [°C] ^b	p [MPa] ^c	1- heksen [ml]	Aktywator [mmol]	Aktywność katalityczna		Mn [10 ⁴] ^f	Mw/Mn	Tm [°C]
					Z nośnikiem ^d	Bez nośnika ^e			
1/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	TIBA/0,5	143	713	0,85	10,8	133,3
1/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	TEA/0,5	63	314	0,72	23,2	132,8
1/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	DEAC/0,5	5	23	9,18	8,58	135,9
1/Mg ²⁺ -Mont	60	0,7	-	TIBA/0,5	75	376	0,88	14,2	133,1
1/Mg ²⁺ -Mont	60	0,7	-	TIBA/0,5	75	376	0,88	14,2	133,1
1/Mg ²⁺ -Mont	60	1	2	TIBA/0,5	145	723	0,53	17,3	127,2
1/SiO ₂	60	1	-	TIBA/0,5	57	283	1,04	36,2	134,0
1/SiO ₂	60	1	5	TIBA/0,5	53	263	0,77	24,7	126,2
2/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	TIBA/0,5	57	285	0,54	13,3	132,0
2/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	TIBA/0,5	57	285	0,54	13,3	132,0
2/Mg ²⁺ -Mont	60	1	5	TIBA/0,5	45	227	0,44	8,6	130,4

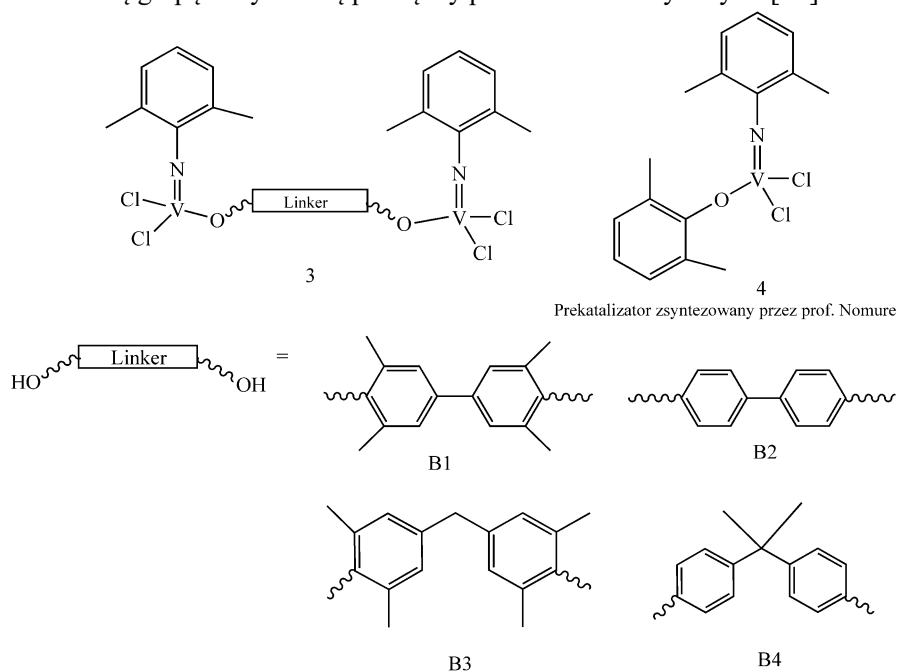
a) czas = 1 h, Al/V = 500, b) Temperatura polimeryzacji, c) Ciśnienie etyleny, d) ($g_{PE} \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$), e) ($g_{PE} \cdot mol_v^{-1} \cdot h^{-1}$). f) Znormalizowane na podstawie wzorców polistyrenowych.



- 1: R₁ = R₂ = CH₃
 2: R₁ = (CH₃)₂CH, R₂ = H

Rysunek 3. Struktura przestrzenna związku koordynacyjnego bis(imino)pirydylo wanadu(III)
 Figure 3. Spatial structure of the bis(imino)pyridyl vanadium(III) coordination compound

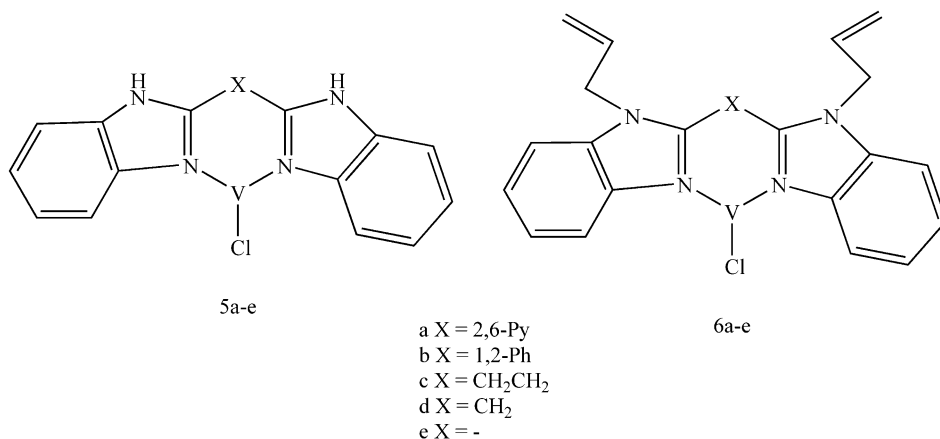
Kolejnym przykładem są badania z 2022 roku, opublikowane przez grupę badawczą Hou i Zou [25]. Naukowcy zsyntezowali kilka dwurdzeniowych związków koordynacyjnych jonów wanadu(III) (Rys. 4), które zostały użyte jako prekatalizatory w reakcji polimeryzacji etyleny i kopolimeryzacji etyleny z 6-chloroheks-1-en lub 10-undecen-1-olem. Aktywowane chlorkiem dietyloglinu (AlEt_2Cl) związki koordynacyjne wykazały wyższą aktywność katalityczną niż jednurdzeniowe analogi zsyntezowane przez grupę prof. Nomura (Rys. 4, związek 4) [25]. Najwyższą aktywność katalityczną uzyskano stosując stosunek molowy aktywatora do prekatalizatora 1:1500 w 0 °C. W polimeryzacji etyleny kompleks trichlorku (imido)wanadu(III) wykazał niską aktywność ($1160 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Wskazywało to, że ligand fenoksyłowy pełni kluczową rolę w stabilizacji kationowego centrum aktywnego, ze względu na dużo wyższą aktywność katalityczną ($2920 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Dodatkowo wykazano, że stosując linker B1 można uzyskać najwyższą masę cząsteczkową ok $657 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($M_w/M_n = 1,9$) [25]. Efekt ten można przypisać zmniejszonej gęstości elektronowej jonu metalu, co prowadzi do samoistnie większej szybkości propagacji. Ponadto efekt zawady sferycznej grupy łącznikowej może zmniejszać reakcje przeniesienia łańcucha i terminacji. Zaobserwowano spadek aktywności katalitycznej, gdy użyto linkerów z dodatkową grupą metylenową pomiędzy pierścieniami fenyłowymi [25].



Rysunek 4. Struktura przestrzenna dwurdzeniowych związków koordynacyjnych (3) jonów wanadu(III) i prekatalizator zsyntezowany przez grupę prof. Nomury (4)

Figure 4. Spatial structure of dinuclear coordination compounds of vanadium(III) ions (3) and precatalyst synthesized by the group of prof. Nomura (4)

Kolejnym przykładem są badania opublikowane w 2017 roku [26], w których opisano protokół syntezy związków koordynacyjnych wanadu(III) z ligandem 1,2-bis(benzimidazolilowym) (Rys. 5) [27–29]. Zbadano właściwości katalityczne otrzymanych związków koordynacyjnych, aktywowanych metyloaluminoksanem (MAO). Związki kompleksowe wanadu(III) (5b-e) w większości charakteryzowały się wyższą aktywnością katalityczną, niż związki koordynacyjne z podstawnikiem N-allylowym (6a-e) [29]. Wyjątkiem był związek koordynacyjny 6b, który okazał się najbardziej aktywnym prekatalizatorem, ponieważ wartość aktywności katalitycznej wyniosła $6,64 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (Tabela 2). Otrzymane materiały polimerowe (PE) charakteryzowały się dużą masą cząsteczkową ($M_w = 420\text{-}1800 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) [26].



Rysunek 5. Struktury przestrzenne związków koordynacyjnych 5a-e i 6a-e [26]
Figure 5. S Spatial structures of coordination compounds 5a-e and 6a-e

Tabela 2. Reakcja polimeryzacji etylenu katalizowana przez związki 5a-e i 6a-e [26,29]
 Table 2. Ethylene polymerization reaction catalyzed by compounds 5a-e and 6a-e

Prekatalizator	Aktywność katalityczna ^a	Mw ^b	Mw/Mn
5a	-	-	-
5b	4,05	1600	9,3
5c	2,85	-	-
5d	1,73	420	3,2
5e	2,31	1600	3
6a	1,18	1200	7,3
6b	6,64	970	7,8
6c	0,94	1700	5,9
6d	1,15	1800	10,8
6e	1,34	1100	6,5

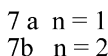
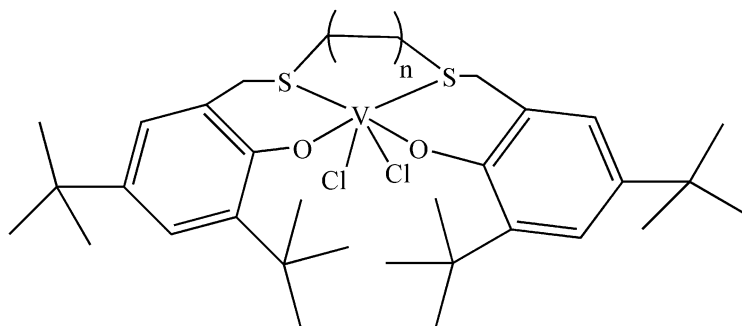
Warunki: ciśnienie etylenu wynosiło 10 barów, 250 ml pentanu, MAO/V = 2500:1, 50 °C, t = 1 h; a) 10⁵ g • mol⁻¹ • h⁻¹, b) kg • mol⁻¹.

2.2. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE JONÓW WANADU(IV)

Związki wanadu jako katalizatory doskonale sprawdzają się w reakcjach homopolimeryzacji olefin, a także ich kopolimeryzacji z cyklicznymi olefinami. Najważniejsze w projektowaniu katalizatorów na bazie kationów wanadu jest rozsądny wybór ligandów, ponieważ te indywidualia chemiczne mają znaczący wpływ na stabilność chemiczną otrzymanych związków koordynacyjnych.

Pierwszym przykładem zastosowania prekatalizatora będącego związkiem koordynacyjnym wanadu(IV) będą badania grupy prof. Białek [30], dotyczące preparatyki związków koordynacyjnych wanadu(IV) z ligandami [OSSO] donorowymi. Do syntezy użyto 2,4-di-*tert*-butylo-6-hydroksymetylofenol z 1,4-butanoditiolem lub 1,2-etanoditiolem (Rys. 6). Otrzymane związki zbadano pod kątem właściwości katalitycznych w reakcji homopolimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylenu z 1-oktenem. Naukowcy zbadali wpływ aktywatora na właściwości katalityczne i właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów polimerowych. Aktywność katalityczna 7b z udziałem EtAlCl₂ (5440 kg • mol⁻¹ • h⁻¹) okazała się wyższa niż przy użyciu Et₂AlCl (860 kg • mol⁻¹ • h⁻¹). Zsyntezowany polietylen charakteryzował się wysokimi masami cząsteczkowymi (Mw do 1273

• $10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Tabela 3). Związek koordynacyjny 7b wykazał wyższą aktywność katalityczną oraz większą zdolność włączania komonomera do łańcucha polimeru, niż związek 7a.



Rysunek 6. Struktura przestrzenna związku koordynacyjnego wanadu(IV) z ligandem [OSSO] donorowym (7a,b)

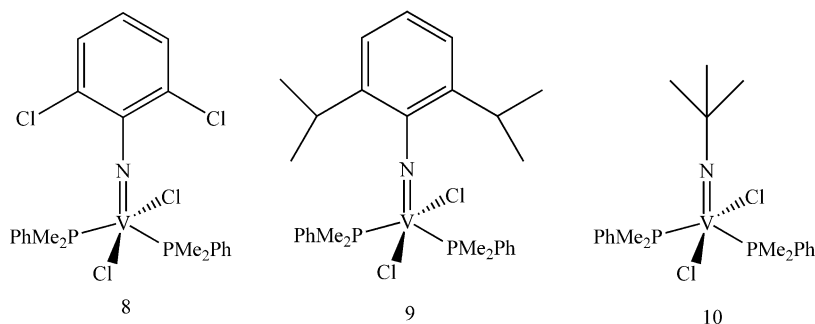
Figure. 6. Spatial structure of the coordination compound of vanadium(IV) with the donor [OSSO] ligand (7a,b)

Tabela 3. Wyniki polimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylenu z 1-oktenem katalizowanych 7a i 7b
Table 3. Results of ethylene polymerization and copolymerization of ethylene with 1-octene catalyzed by 7a and 7b

Prekatalizator	1-okten [ml]	Aktywator	Aktywność katalityczna ^a	Tm [°C]	χ [%]	Mw • 10 ⁻³	Mw/Mn
7a	-	EtAlCl ₂	46,1	137,9	50,3	1273	1,66
7a	5	EtAlCl ₂	1524	112,7	31,8	-	-
7a	-	Et ₂ AlCl	1528	139,1	60,8	554	1,4
7a	2	Et ₂ AlCl	412	126,3	44,5	1219	1,44
7b	-	EtAlCl ₂	5440	139	55,7	630	1,42
7b	5	EtAlCl ₂	1884	113,3	32,9	-	-
7b	-	Et ₂ AlCl	860	139,9	58,7	1144	1,53
7b	2	Et ₂ AlCl	828	127,2	46,9	1137	1,41
7b							

Warunku procesu: 0,5 μmol związku koordynacyjnego wanadu(IV), czas = 30 min, temperatura = 30 °C, ciśnienie etylenu wyniosło 5 bar, a) $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Kolejnym przykładem są badania dotyczące syntezy trzech podobnych strukturalnie związków koordynacyjnych na bazie dichlorków (imido)wanadu(IV) zawierające w swojej budowie ligandy fosfinowe (Rys. 7). Po aktywacji za pomocą Et_2AlCl i ETA związki koordynacyjne wanadu(IV) wykazały wysoką aktywność katalityczną w reakcji polimeryzacji etylenu [31]. Naukowcy otrzymali półkryształiczne, liniowe poliolefiny. Dodatek norbornenu do mieszaniny reakcyjnej przyspieszył etap propagacji. Uzyskano naprzemienne kopolimery (do 39% molowych). Zaobserwowano spadek aktywności stosując kompleks 9 w reakcji kopolimeryzacji etylenu z norbornenem (Tabela 4) [31]. Prawdopodobną przyczyną była zawada przestrzenna pomiędzy ligandem izopropyl-arylowym a mostkowym cyklicznym węglowodorem. Stwierdzono, że aktywności katalityczne wzrastają wraz ze zmniejszeniem zdolności ligandu do przekazywania elektronów. Z kolei ligandy, które są w stanie oddać elektrony przyczyniają się do wzmocnienia wiązania pomiędzy jonem wanadu(IV) a atomem azotu ($\text{V}=\text{N}$) oraz przyspieszają reakcję przeniesienia łańcucha, co koreluje ze zwiększeniem M_w polimerów i ich wyższą stabilnością termiczną [31].



PMe_2Ph = dimetylofenylofosfina

Rysunek 7. Struktura przestrzenna prekatalizatorów (imido)wanadowych(IV) [31]

Figure 7. Spatial structure of imido vanadium(IV) precatalysts [31]

W 2022 roku zostały opublikowane badania dotyczące syntezy „zielonych” związków koordynacyjnych oksowanadu(IV) z ligandami O-, N- i S- donorowymi tj. $[\text{VO}(\text{TDA})\text{phen}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (TDA = anion tiodioctanowy), (phen = 1,10-fenantrolina), $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{dmbipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dipic = anion dipikolinianowy) (dmbipy = 4,4'-dimetoksy-2,2'-dipirydyli) i $[\text{VO}(\text{ODA})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ODA = anion diglikolanowy), (bipy = 2,2'-bipirydyna) oraz badaniem ich właściwości katalitycznych w reakcjach oligomeryzacji 3-buten-2-olu, 2-propen-1-olu, 2-chloro-2-propen-1-olu i 2,3-dibromo-2-propen-1-olu [32]. Prekatalizatory w większości przypadków okazały się wysoce aktywne, gdyż aktywność katalityczna przekraczała $1000 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Żaden z prekatalizatorów nie wykazywał aktywności w reakcji oligomeryzacji 2-

chloro-2-propen-1-olu. We wszystkich reakcjach najbardziej aktywnym okazał się związek [VO(ODA)(bipy)], który był 3,2 razy bardziej aktywny w reakcji oligomeryzacji 2-propen-1-olu niż [VO(TDA)(phen)] (Tabela 5). Może to sugerować, że związki koordynacyjne z ligandami O- donorowymi są bardziej aktywne niż S- donorowe analogi [32].

Tabela 4. Reakcja polimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylenu z norbornenem katalizowana przez związki koordynacyjne wanadu(IV) (8-10)

Table 4. Reaction of ethylene polymerization and copolymerization of ethylene with norbornene catalyzed by vanadium(IV) coordination compounds (8-10)

Prekatalizator ^a	Czas [min]	Aktywność ^b	Norbornen [mol/l]	Mw ^c	Mw/Mn	Tm
8	2	2,07	-	140	2,4	139
9	2	2,17	-	163	2,2	138
10	2	1,96	-	198	2,4	136
10	20	1,54	-	206	3,0	-
10	2	5496	0,29	108	1,8	-
9	15	1568	0,57	107	2,5	-
8	2	4578	0,57	137	2,0	-

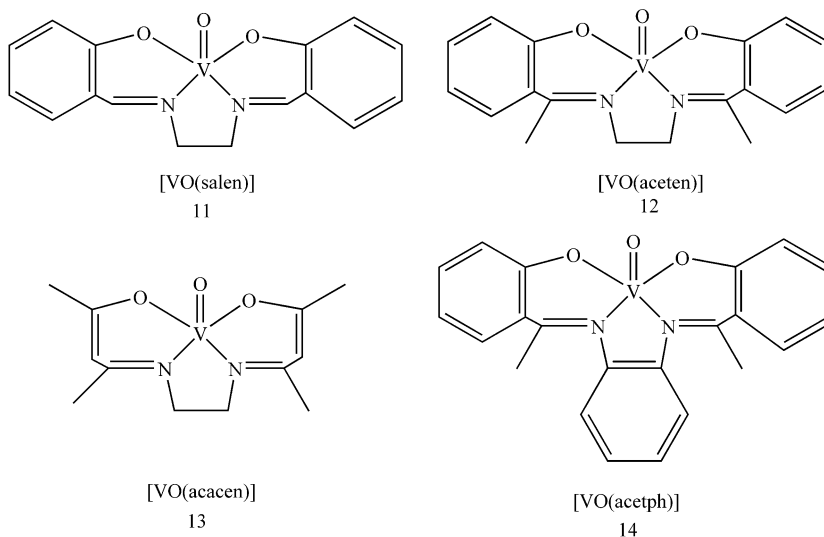
a) 2,5 μmol prekatalizatora, 1,01 bar etylenu, 25 ml toluenu, Al/ETA/V = 500:10:1, b) 10⁶ g • mol⁻¹ • h⁻¹, c) wyznaczone przez SEC (kg • mol⁻¹)

Kolejnym przykładem są badania grupy prof. Białek, która zsyntezowała serie związków kompleksowych oksowanadu(IV) z ligandami [ONNO] donorowymi takich jak salen, acacen, aceten i acetph (Rys. 8) [33]. Prekatalizatory zostały aktywowane AlEt₂Cl i użyte w reakcji homopolimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylenu z 1-oktenem. Aktywność katalityczna wzrastała następująco: 11<14<12<13 (Tabela 6). Największą zdolność inkorporacji 1-oktenu wykazał salenowy związek koordynacyjny oksowanadu(IV) tj. [VO(salen)]. Naukowcy ustalili, że prawdopodobną przyczyną utrudniającą włączenie komonomera do łańcucha polimeru jest grupa metylowa przy atomie węgla grupy iminowej. Dodatkowo naukowcy immobilizowali prekatalizatory na nośnikach tj. chlorek magnezu z tetrahydrofuranem (THF), które dodatkowo modyfikowano Et₂AlCl. Dowiedziono, że immobilizacja [VO(acacen)] na nośnikach magnezowych poprawiła stabilność termiczną katalizatora, a także nieznacznie wpłynęła na zwiększenie aktywności katalitycznej. Jednak taka strategia nie pozwoliła utrzymać wysokiego potencjału włączenia komonomera do łańcucha polimeru. Badania te udowadniają, że prekatalizatory oksowanadowe(IV) mają zdolność wytwarzania polietylenu o dużej masie cząsteczkowej oraz zdolność kopolimeryzacji etylenu z 1-olefinami tj. 1-okten [33].

Tabela 5. Wpływ związków koordynacyjnych opartych na jonie oksowanadu(IV) na aktywność katalityczną w reakcjach oligomeryzacji alkoholu allilowego, 3-buten-2-olu i 2,3-dibromo-2-propen-1-olu [32]
 Table 5. Effect of oxovanadium(IV) ion-based coordination compounds on catalytic activity in the oligomerization reactions of allyl alcohol, 3-buten-2-ol, and 2,3-dibromo-2-propen-1-ol

Prekatalizator ^a	Monomer	T [°C]	Aktywność katalityczna ^b
[VO(TDA)(phen)] • 1,5 H ₂ O	alkohol allilowy	30	492
	3-buten-2-ol		1160
	2,3-dibromo-2-propen-1-ol		2707
[VO(dipic)(dmbipy)] • 2H ₂ O	alkohol allilowy		1494
	3-buten-2-ol		1121
	2,3-dibromo-2-propen-1-ol		4188
[VO(ODA)(bipy)] • 2 H ₂ O	alkohol allilowy		1572
	3-buten-2-ol		1792
	2,3-dibromo-2-propen-1-ol		4894

a) ilość użytego prekatalizatora = 0,003 mmol, Aktywator = AlEtCl₂, V/Al = 1:1000, b) [g • mmol⁻¹ • h⁻¹]



Rysunek 8. Struktury przestrzenne prekatalizatorów oksowanadu(IV) z ligandami [ONNO] donorowymi (11-14) [33]

Figure 8. Spatial structures of oxovanadium(IV) precatalysts with [ONNO] donor ligands (11-14)

Tabela 6. Polimeryzacja etyleny i kopolimeryzacja etylen/1-okten katalizowana różnymi kompleksami oksowanadu 11-14 [33]

Table 6. Ethylene polymerization and ethylene/1-octene copolymerization catalyzed by various oxvanadium complexes 11-14 [33]

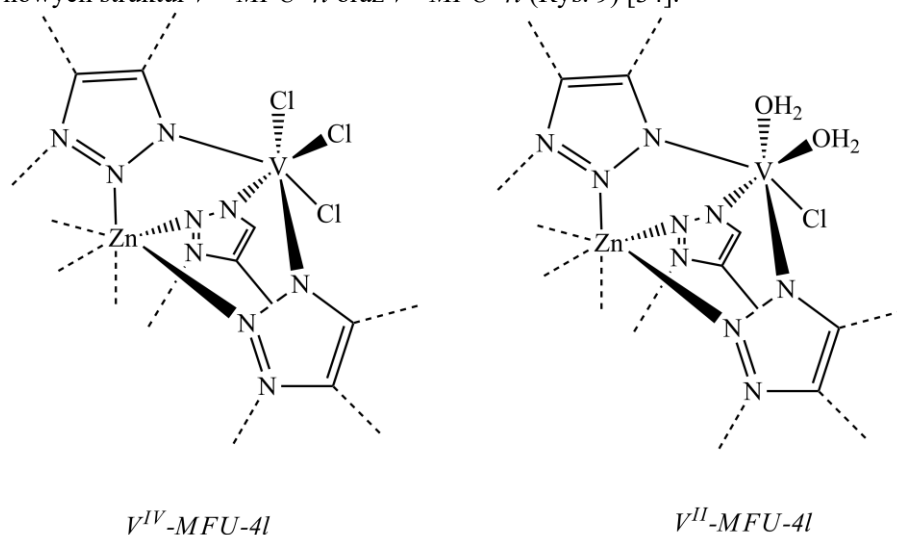
Prekatalizator	1-octen [ml]	Aktywator [mmol]	Aktywność katalityczna ^a	T _m [°C]	χ [%]	M _w • 10 ⁻³ [g/mol]	M _w /M _n
11	-	1,8	35,4	140,4	54	539	3,2
11	-	5,4	128,4	139	59	458	3,8
12	-	1,8	137,6	136,4	58	596	3,7
13	-	1,8	267,1	139,9	53	636	4,4
14	-	1,8	78,3	137,3	59	510	4,7
11	5	5,4	18,3	118,8	-	547	3,7
12	5	1,8	91,9	133,1	54	-	-
13	5	1,8	34,6	119,8	38	378	5,3

Warunki polimeryzacji: 0,014 mmol prekatalizatora, aktywator AlEtCl₂, ciśnienie etyleny wyniosło 5 atm, 30 min, 30 °C, a) kg_{PE} • mol_V

3. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE ZWIĄZKÓW TYPU MOF W REAKCJI POLIMERYZACJI OLEFIN

3.1. MOF NA BAZIE JONÓW WANADU

Grupa Camarao wraz z współpracownikami przedstawiła badania, w których zaprezentowali wysoce aktywne, heterogeniczne katalizatory do polimeryzacji olefin powstałe poprzez post-syntetyczną modyfikację szkieletu metaloorganicznego *MFU-4l*. Modyfikacja szkieletu metaloorganicznego polegała na wprowadzeniu do centrum koordynacyjnego jonów wanadu i doprowadziła do powstania dwóch nowych struktur *V^{IV}-MFU-4l* oraz *V^{II}-MFU-4l* (Rys. 9) [34].



Rysunek 9. Struktury nowo przedstawionych szkieletów organicznych na bazie jonów wanadu(II/IV) [34]

Figure 9. Structures of newly presented organic frameworks based on vanadium(II/IV) ions

Powstałe MOF-y zastosowano jako katalizatory w reakcji polimeryzacji etylenu, po wcześniejszej aktywacji modyfikowanym MMAO-12. W przypadku obu materiałów zaobserwowano powstanie prekursorów nieliniowego polietylenu o wysokiej gęstości. Polimery charakteryzowały się wysoką temperaturą topnienia ($T_m > 130,88^\circ\text{C}$), umiarkowaną krystalicznością i niską polidispersyjnością ($PDI \approx 3$). Dodatkowo analiza HT-GPC wykazała ich wysoką średnią masę cząsteczkową, niezależną od ciśnienia etylenu. Katalizatory te charakteryzowały się również najwyższą dotychczas zgłoszoną aktywnością ($\text{TOF} = 148000 \text{ h}^{-1}$) spośród wszystkich katalizatorów polimeryzacji olefin opartych na MOF-ach [34].

Materiały testowano również w polimeryzacji propylenu, przeprowadzonej w podobnych warunkach. Wyniki wykazały, że związki katalizują reakcję polimeryzacji propylenu z wytworzeniem materiału polipropylenu o umiarkowanej izotaktyczności. W porównaniu z ich chromowymi odpowiednikami (*Cr-MFU-4l*), które wykazują nieznaczną aktywność wobec propylenu oraz tytanowymi odpowiednikami (*Ti-MFU-4l*), który wytwarzają polietylen z niską aktywnością. Katalizatory te charakteryzują się najwyższą aktywnością wobec propylenu z wszystkich analogów [34–36].

Podsumowując, włączenie jonów wanadu(II/III) do *MFU-4l* poprzez wymianę kationów jest obiecującą strategią otrzymania heterogenicznych katalizatorów do polimeryzacji olefin. Ponadto przedstawione katalizatory, pozwalają na kontrolę cząsteczkową polimerów, zachowując wysoką selektywność. Katalizatory wykazują integralność strukturalną i zachowują aktywność katalityczną w reakcji polimeryzacji przez ponad 24 h. Wszystkie te cechy sprawiają, że katalizatory są obiecujące dla skomercjalizowania oraz wykorzystania ich w przemyśle [34].

Ogólnie rzecz biorąc badania nad MOF-ami opartymi na jonach wanadu są aktualnie bardzo rzadko spotykane. Pomimo zadowalających wartości aktywności katalitycznych i możliwości oddzielenia katalizatora od roztworu w dotychczas przedstawionych badaniach istnieje duża nisza badawcza. MOF-y oparte na jonach wanadu są jednak wykorzystywane w wielu innych reakcjach katalitycznych [37].

Przykładowo, aktywność katalityczna *VOx@MIL-101* została zbadana w reakcji dehydrogenacji etanolu w fazie gazowej, podczas reakcji zaobserwowano, że katalizator ten charakteryzuje się doskonałą selektywnością wobec aldehydu octowego (do 99%) poniżej 200°C [38]. Wang oraz współpracownicy przeprowadzili również syntezę *V/UiO-66-NH₂* i zbadali aktywność katalityczną tego związku w reakcji hydroksylacji benzenu do fenolu przy użyciu O_2 . Wyniki pokazały, że przy użyciu nowo syntezowanego MOF-a uzyskano wydajność 22% z wysoką selektywnością (98,1%), co jest wysoce zadowalające, a w porównaniu do zastosowania klasycznego MOF-a *UiO-66-NH₂*, z użyciem, którego uzyskano wydajność zaledwie 5,2% [39]. Z kolei Timofeev i współpracownicy opisali syntezę

izostrukturalnych metalokarboksylanów *MIL-100(M)* i *MIL-53(M)* (M: V, Al, Fe, Cr), które zostały zastosowane w katalitycznej reakcji kondensacji glicerolu z acetonem. Zaobserwowano, że materiały o wyższej zawartości wanadu wykazywały zwiększoną aktywność i możliwość ponownego użycia w temperaturze pokojowej [40]. Grupa badawcza McNamara przygotowała MOF-y na bazie jonów wanadu, *MIL-47* i zbadali jego aktywność katalityczną w utlenianiu dibenzotiofenu (DBT), benzotiofenu (BT) i tiofenu. Energia aktywacji utleniania DBT z użyciem *MIL-47* wynosiła $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a dodatkowo ustalono, że lepsza aktywność katalityczna uzależniona jest od charakteru centrum metalicznego [41].

Przedstawione zostały tylko niektóre przykłady wykorzystania opartych na wanadzie szkieletów metaloorganicznych w reakcjach katalitycznych (Tabela. 7).

Tabela 7. Przykłady zastosowania szkieletów metalo-organicznych opartych na jonach wanadu w różnych reakcjach katalitycznych.

Table 7. Examples of the use of metal-organic frameworks based on vanadium ions in various catalytic reactions.

PRZYKŁAD MOF-A	ZASTOSOWANIE W REAKCJI KATALITYCZNEJ
V-MFU-4l	Polimeryzacja olefin
VOx@MIL-101	Dehydrogenacja alkoholu etylowego
V/Uio-66-NH ₂	Hydroksylacja benzene
MIL-100(V)	Kondensacja glicerolu
(V)MIL-47	Utlenianie dibenzotiofenu, benzotiofenu i tiofenu

UWAGI KOŃCOWE

Większość homogenicznych prekatalizatorów na bazie jonów wanadu może ulegać zredukowaniu do niższych, nieaktywnych stopni utleniania jonu metalu. Ten problem można rozwiązać stosując: trichlorooctan etylu (ETA), niektóre chlorowane węglowodory lub projektując prekatalizatory oparte na pomocniczych ligandach stabilizujące aktywne formy jonu wanadu. Pomimo wysokich aktywności katalitycznych wciąż dużym problemem jest recykling prekatalizatorów z mieszanin poreakcyjnych. Działanie, które może zapewnić łatwiejszy recykling prekatalizatora jest immobilizowanie takich indywiduów chemicznych na nośnikach tj. SiO₂. Niemniej jednak większość doniesień literaturowych potwierdza, że aktywność katalityczna układów heterogenicznych jest niższa niż w przypadku użycia katalizatorów homogenicznych.

Dodatkowo, przykłady przedstawione w niniejszej pracy przeglądowej udowadniają, że istnieje duża nisza badawcza w zastosowaniu MOF-ów opartych na jonach wanadu w reakcjach polimeryzacji olefin. Przyszłe badania powinny ogniskować się wokół zastosowania związków metaloorganicznych w reakcjach polimeryzacji olefin.

Dodatkowo, dużą zaletą takich układów katalitycznych jest ich możliwość recyklingu oraz ponowne zastosowanie w reakcji.

PODZIĘKOWANIE

Praca naukowa dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą Perły Nauki nr projektu PN/01/0137/2022, kwota dofinansowania 239 800,00 zł, całkowita wartość projektu 239 800,00 zł.



PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Pawlak, J. Drzeżdżon, D. Jacewicz, *Coord Chem Rev*, 2023, **484**, 215122.
- [2] A.A. Antonov, K.P. Bryliakov, *Eur Polym J*, 2021, **142**, 110162.
- [3] D.W. Sauter, M. Taoufik, C. Boisson, *Polymers (Basel)*, 2017, **9**, 110162.
- [4] S. Ronca, *Brydson's Plastics Materials*, Elsevier, 2017, 247–278.
- [5] R.D. Andrei, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea, *J Catal*, 2015, **323**, 76.
- [6] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Appl Catal A Gen*, 2006, **301**, 196.
- [7] A. Alzamy, M. Bakiro, S. Hussein Ahmed, L.A. Siddig, H.L. Nguyen, *Coord Chem Rev*, 2022, **462**, 214522.
- [8] L. Chen, J. Tan, T. Lan, H. Huo, L. Sun, Y. Jiang, N. Zhang, C. Li, J. Wang, *Appl Organomet Chem*, 2023, e7276.
- [9] M.F.I. Al-Hussein, M.S.S. Adam, *Appl Organomet Chem*, 2020, **34**.
- [10] G.E. Bekmukhamedov, A. V. Sukhov, A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, K.R. Khayarov, A.B. Dobrynin, V.M. Babaev, D.G. Yakhvarov, *Polyhedron*, 2022, **223**, 115978.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *Journal of Polymer Science*, 1957, **26**, 120.
- [12] J. Drzeżdżon, J. Malinowski, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, *Polyhedron*, 2020, **180**, 114409.
- [13] J. Malinowski, D. Jacewicz, B. Gawdzik, J. Drzeżdżon, *Sci Rep*, 2020, **10**, 16578.
- [14] K. Pobłocki, D. Jacewicz, J. Walczak, B. Gawdzik, K. Kramkowski, J. Drzeżdżon, P. Kowalczyk, *Materials*, 2022, **15**, 695.
- [15] J. Drzeżdżon, *Wiadomości Chemiczne*, 2020, **74**, 423.
- [16] M.S.S. Adam, A. Taha, M.M. Mostafa, F. Ullah, M.M. Makhlof, *ACS Appl Nano Mater*, 2023, **6**, 8515.
- [17] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, **38**, 428.
- [18] D.H. Camacho, Z. Guan, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 7879.
- [19] T. Matsugi, T. Fujita, *Chem Soc Rev*, 2008, **37**, 1264.
- [20] K. Nomura, S. Zhang, *Chem Rev*, 2011, **111**, 2342.
- [21] C. Chen, *Nat Rev Chem*, 2018, **2**, 6.
- [22] S. Gambarotta, *Coord Chem Rev*, 2003, **237**, 229.
- [23] H. Hagen, J. Boersma, G. van Koten, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 357.

- [24] H. Kurokawa, Y. Kawada, Y. Hiyama, Y. Ishihama, T. Sakuragi, H. Shitara, H. Miura, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2011, **54**, 108.
- [25] J. Nie, F. Ren, Z. Li, K. Tian, H. Zou, X. Hou, *Polym Chem*, 2022, **13**, 3876.
- [26] H.A. Elagab, *Orbital - The Electronic Journal of Chemistry*, 2017, **9**,.
- [27] K. Wang, Y. Wang, B. Wang, Y. Li, Y. Li, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, **35**, 1110.
- [28] A.M.F. Phillips, H. Suo, M. de F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, W.-H. Sun, *Coord Chem Rev*, 2020, **416**, 213332.
- [29] H.A. Elagab, H.G. Alt, *Polyhedron*, 2016, **115**, 17.
- [30] M. Białek, J. Fryga, G. Spaleniak, M. Żołnowska, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017, **122**, 259.
- [31] G. Zanchin, L. Vendier, I. Pierro, F. Bertini, G. Ricci, C. Lorber, G. Leone, *Organometallics*, 2018, **37**, 3181.
- [32] M. Urbaniak, K. Pobłocki, P. Kowalczyk, K. Kramkowski, J. Drzeżdżon, B. Gawdzik, P. Świtała, M. Miler, D. Heleniak, P. Rybiński, D. Jacewicz, *Molecules*, 2022, **27**, 8038.
- [33] M. Białek, A. Leksza, A. Piechota, K. Kurzak, K. Koprek, *Journal of Polymer Research*, 2014, **21**, 389.
- [34] R.J. Comito, Z. Wu, G. Zhang, J.A. Lawrence, M.D. Korzyński, J.A. Kehl, J.T. Miller, M. Dincă, *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**, 8135.
- [35] R.C. Klet, S. Tussupbayev, J. Borycz, J.R. Gallagher, M.M. Stalzer, J.T. Miller, L. Gagliardi, J.T. Hupp, T.J. Marks, C.J. Cramer, M. Delferro, O.K. Farha, *J Am Chem Soc*, 2015, **137**, 15680.
- [36] P. Ji, J.B. Solomon, Z. Lin, A. M. Wilders, R.F. Jordan, W. Lin, *J Am Chem Soc*, 2017, **139**, 11325.
- [37] S. Kaushal, G. Kaur, J. Kaur, P.P. Singh, *Mater Adv*, 2021, **2**, 7308.
- [38] R. Bulánek, P. Čičmanec, J. Kotera, I. Boldog, *Catal Today*, 2019, **324**, 106.
- [39] W. Wang, N. Li, H. Tang, Y. Ma, X. Yang, *Molecular Catalysis*, 2018, **453**, 113.
- [40] M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, N.A. Khan, Z. Hasan, I.P. Prosvirin, S. V. Tsybulya, S.H. Jung, *Appl Catal A Gen*, 2017, **529**, 167.
- [41] N.D. McNamara, G.T. Neumann, E.T. Masko, J.A. Urban, J.C. Hicks, *J Catal*, 2013, **305**, 217.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 grudnia 2023 r.

