

Uniwersytet Gdański

Wydział Chemii
Katedra Technologii Środowiska

Rozprawa doktorska

**SYNTEZA I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH
NOWO OTRZYMANYCH ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH
NIKLU, KOBALTU, WANADU I MOLIBDENU ORAZ
WYKORZYSTANIE ICH W REAKCJI OLIGOMERYZACJI OLEFIN I
IZOCYJANKÓW**

mgr Marta Pawlak

Promotor:

dr hab. Dagmara Jacewicz prof. UG

Promotor pomocniczy:

dr Joanna Drzeżdżon

Gdańsk 2026

PODZIĘKOWANIA

Chciałabym złożyć serdeczne podziękowania wszystkim osobom, których wsparcie, wiedza i życzliwość umożliwiły powstanie niniejszej rozprawy doktorskiej.

Pragnę wyrazić głęboką wdzięczność mojej **Pani Promotor, dr hab. Dagmarze Jacewicz prof. UG**, za stworzenie możliwości realizowania pracy doktorskiej, a także cenne wskazówki i cierpliwość na każdym etapie pracy badawczej. Dziękuję za profesjonalizm oraz życzliwość, której doświadczyłam przez te wszystkie lata. Dziękuję również **Pani Promotor Pomocniczej dr Joannie Drzeżdżon** za wsparcie merytoryczne oraz miłe słowa podczas całego cyklu kształcenia. Gorąco dziękuję również Doktorantom i Pracownikom Katedry Technologii Środowiska, a w szczególności **mgr Kacprowi Pobłockiemu** za wspaniałą atmosferę pracy, inspirujące dyskusje, dzielenie się doświadczeniem oraz za wszelką bezinteresowną pomoc, na którą zawsze mogłam liczyć zarówno w laboratorium, jak i w życiu prywatnym.

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do Moich **Rodziców Agnieszki i Arkadiusza** za bezwarunkową miłość, wiarę w moje możliwości i wsparcie na każdym etapie edukacji. Serdecznie dziękuję także **Mojemu Narzeczonemu Kubie** za jego ogromną cierpliwość, miłość i codzienne wsparcie. Składałam również podziękowania **dla Moich Przyjaciół**, za chwile wytchnienia od nauki, za Wasz humor, dystans i za to, że zawsze potrafiliście oderwać moją głowę od pracy, kiedy najbardziej tego potrzebowałam. Na zakończenie pragnę podziękować wszystkim moim Bliskim, bez których ta droga nie byłaby możliwa do przejścia. Dziękuję za każde słowo wsparcia, wiarę w moje możliwości oraz motywację do dalszego działania i dążenia do wyznaczonych celów.

Dziękuję Wam wszystkim!

SPIS TREŚCI

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	6
I. WSTĘP LITERATUROWY	9
1. Chemia koordynacyjna związków kompleksowych niklu, kobaltu, wanadu i molibdenu	9
1.1 Struktura centrum metalicznego – stopnie utlenienia, geometrie koordynacyjne oraz ich wpływ na reaktywność metali	9
1.2 Przegląd ligandów wykorzystywanych w syntezie związków koordynacyjnych opartych na metalach przejściowych	17
1.3 Właściwości strukturalne i fizykochemiczne związków koordynacyjnych	22
1.4 Metody badania struktury i właściwości związków koordynacyjnych	26
2. Procesy katalityczne z udziałem metali bloku d – znaczenie i kierunki rozwoju	29
2.1 Kataliza homogeniczna i metaloorganiczna	29
2.2 Podstawy teoretyczne reaktywności związków koordynacyjnych metali przejściowych	32
2.3 Zależność: struktura – właściwości – aktywność katalityczna	37
2.4 Najnowsze strategie projektowania katalizatorów metalicznych	39
3. Procesy oligomeryzacji w obecności katalizatorów opartych na metalach bloku d	43
3.1 Oligomeryzacja olefin	43
3.1.1 Znaczenie katalizatorów metali przejściowych w procesie oligomeryzacji olefin	43
3.1.2 Mechanizmy oligomeryzacji koordynacyjnej z udziałem związków kompleksowych	45
3.1.3 Czynniki determinujące aktywność katalityczną	48
3.1.4 Rola struktury katalizatora w kształtowaniu właściwości powstających oligomerów	51
3.1.5 Oligomeryzacja sfunkcjonalizowanych olefin oraz związane z nią wyzwania	54
3.2. Oligomeryzacja izocyjanów	56
3.2.1 Budowa i właściwości elektronowe izocyjanów	56
3.2.2 Mechanizm wzrostu łańcucha w polimeryzacji/oligomeryzacji izocyjanów	58
3.2.3 Wpływ struktury katalizatora na przebieg procesu i aktywność katalityczną	61
3.2.4 Właściwości strukturalne i zastosowanie poli(izocyjanów)	63
4. Wyzwania w stosowaniu związków kompleksowych metali bloku d jako katalizatorów w procesach oligomeryzacji	65

II. CEL BADAŃ I HIPOTEZA BADAWCZA	69
III. METODYKA	71
1. Spis odczynników chemicznych.....	71
2. Preparatyka związków koordynacyjnych	72
2.1 Związki koordynacyjne niklu.....	72
2.2 Związki koordynacyjne kobaltu	74
2.3 Związki koordynacyjne wanadu.....	75
2.4 Związki koordynacyjne molibdenu	76
2.5 Związki koordynacyjne znane literaturowo.....	77
3. Charakterystyka strukturalna otrzymanych kompleksów	77
3.1. Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	77
3.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)	80
3.3. Spektroskopia UV-Vis	80
3.4. Spektroskopia Ramana	80
4. Badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków koordynacyjnych.....	81
4.1 Miareczkowanie potencjometryczne	81
4.2 Miareczkowanie konduktometryczne.....	81
5. Badanie właściwości katalitycznych otrzymanych kompleksów	82
5.1 Oligomeryzacja olefin.....	82
5.2 Oligomeryzacja izocyjanów	83
5.3 Kooligomeryzacja olefin	84
6. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych produktów oligomeryzacji i kooligomeryzacji	
85	
6.1 Analiza spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)	85
6.2 Analiza MALDI-TOF-MS	85
6.3 Analiza termograwimetryczna (TG).....	86
6.4 Analiza metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)	87
IV. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	90
1. Charakterystyka strukturalna zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych	90
1.1 Związki koordynacyjne niklu.....	90
1.2 Związki koordynacyjne kobaltu	102

1.3 Związki koordynacyjne wanadu.....	111
1.4 Związki koordynacyjne molibdenu	118
2. Analiza stabilności termodynamicznej oraz stechiometrii nowych związków kompleksowych	121
3. Badania aktywności katalitycznej związków kompleksowych w procesach oligomeryzacji 126	
3.1 Oligomeryzacja olefin	126
3.2 Oligomeryzacja izocyjanów	135
3.3 Kooligomeryzacja olefin	137
3.4 Korelacja pomiędzy strukturą kompleksów a ich aktywnością katalityczną.....	138
3.5 Analiza porównawcza z danymi literaturowymi	147
4. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz użytkowych otrzymanych produktów oligomeryzacji.....	154
4.1 Oligomery etylenu.....	154
4.2 Oligomery prop-2-en-1-olu	163
4.3 Oligomery 2-chloroprop-2-en-1-olu.....	171
4.4 Oligomery norbornenu	179
4.5 Oligomery izocyjanu cykloheksylu.....	186
4.6 Kooligomery etylen-norbornen.....	190
V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	195
VI. PERSPEKTYWY DALESZYCH BADAŃ.....	198
SPIS RYSUNKÓW	200
SPIS TABEL	224
BIBLIOGRAFIA	226
STRESZCZENIE	257
ABSTRACT	259
DOROBK NAUKOWY.....	261

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

2-Melm – 2-metyloimidazol

3D GNN (ang. *three-dimensional graph neural networks*) – trójwymiarowe grafowe sieci neuronowe

5-Cl-8-HQ – 5-chloro-8-hydroksychinolina

acac – anion acetyloacetonianowy (acetyloacetonian)

ASU (ang. *asymmetric unit*) – jednostka asymetryczna

bipy – 2,2'-bipirydyna

CCDC (ang. *Cambridge Crystallographic Data Centre*) – numer depozytu struktury

COF (ang. *covalent organic frameworks*) – kowalencyjne struktury organiczne

COSY (ang. *correlation spectroscopy*) – korelacyjna spektroskopia NMR

DFT (ang. *density functional theory*) – teoria funkcjonału gęstości

dipic – kwas dipikolinowy (kwas pirydyno-2,6-dikarboksylowy)

dmbipy – 4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydyna

dmphen – 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolina

DMSO – dimetylosulfotlenek

DSC (ang. *differential scanning calorimetry*) – różnicowa kalorymetria skaningowa

DTA (ang. *differential thermal analysis*) – różnicowa analiza termiczna

DTG (ang. *derivative thermogravimetry*) – krzywa różniczkowa termograwimetryczna – pochodna krzywej TG

en – etylenodiamina

EPR (ang. *electron paramagnetic resonance*) – elektronowy rezonans paramagnetyczny

ESR (ang. *electron spin resonance*) – elektronowy rezonans spinowy

Et₂AlCl – chlorek dietyloglinu

FTIR (ang. *Fourier-transform infrared spectroscopy*) – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

HMBC (ang. *heteronuclear multiple-bond correlation*) – heterojądrowa korelacja wielowiązaniowa

HMQC (ang. *heteronuclear multiple-quantum correlation*) – heterojądrowa korelacja wielokwantowa

HOESY (ang. *heteronuclear Overhauser effect spectroscopy*) – heterojądrowa spektroskopia efektu Overhausera

ida (IDA) – kwas iminodiotowy

ina (H₂ina) – kwas izonikotynowy

JCPDS (ang. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) – baza wzorców dyfrakcyjnych

MALDI-TOF-MS (ang. *matrix-assisted laser desorption/ionization – time-of-flight mass spectrometry*) – spektrometria mas z desorpcją/ionizacją laserową wspomaganą matrycą i analizatorem czasu przelotu

MAO – metyloaluminoksan

mida (MIDA) – kwas N-metyloiminodiotowy

MMAO – modyfikowany metyloaluminoksan

MOF (ang. *metal-organic frameworks*) – metaloorganiczne struktury szkieletowe

nic (H₂nic) – kwas nikotynowy

NMR (ang. *nuclear magnetic resonance*) – magnetyczny rezonans jądrowy

NOESY (ang. *nuclear Overhauser effect spectroscopy*) – spektroskopia jądrowego efektu Overhausera

oda (ODA) – kwas oksydioctowy / anion oksydioctanowy

ox²⁻ – anion szczawianowy

PE – polietylen

PGSE (ang. *pulsed-gradient spin-echo*) – echo spinowe z gradientem impulsowym – pomiar dyfuzji

phen – 1,10-fenantrolina

pic – kwas pikolinowy

PNP – ligand / układ katalityczny typu PNP (fosfina–amina–fosfina)

PP – polipropylen

PU – poliuretan(y)

ROESY (ang. *rotating-frame Overhauser effect spectroscopy*) – spektroskopia efektu Overhausera w układzie wirującym

tda (TDA) – kwas tiodioctowy / anion tiodioctanowy

TG (ang. *thermogravimetric analysis*) – analiza termogravimetryczna

Tg – temperatura przejścia szklanego

Tm – temperatura topnienia

TMA – trimetyloglin

TOCSY (ang. *total correlation spectroscopy*) – całkowita korelacyjna spektroskopia NMR

Ueq – równoważny izotropowy parametr przemieszczenia atomu (krystalografia)

UV-Vis (ang. *Ultraviolet-Visible spectroscopy*) – spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego

XRD (ang. *X-ray diffraction*) – dyfrakcja rentgenostrukturalna

β – stała trwałości (tworzenia) kompleksu

δ – drgania deformacyjne

ν_{as} / ν_s – drgania rozciągające – odpowiednio asymetryczne i symetryczne

ρ – drgania kołyszące

I. WSTĘP LITERATUROWY

1. Chemia koordynacyjna związków kompleksowych niklu, kobaltu, wanadu i molibdenu

1.1 Struktura centrum metalicznego – stopnie utlenienia, geometrie koordynacyjne oraz ich wpływ na reaktywność metali

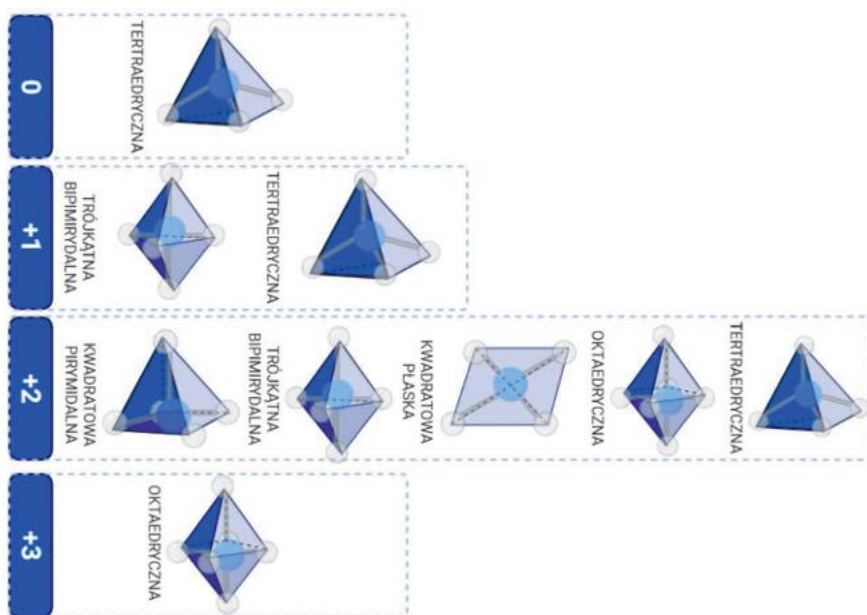
Centrum metaliczne znajduje się w centralnej części związku koordynacyjnego i stanowi jego kluczowy element. W zależności od rodzaju i właściwości metalu znajdującego się w centrum związek kompleksowy może wykazywać różne właściwości, trwałość oraz strukturę molekularną. W chemii koordynacyjnej funkcję centrum najczęściej pełnią metale przejściowe, znajdujące się w bloku d [1].

Nikiel znajduje się w dziewiątej grupie układu okresowego jest jednym z przedstawicieli metali przejściowych i posiada zdolność do tworzenia związków koordynacyjnych. Kompleksy niklu mogą przyjmować stopnie utlenienia od 0 do +4, chociaż literatura donosi o stopniach utlenienia -1 i -2 [2–6].

Związki koordynacyjne niklu(0) oraz niklu(I) koordynują głównie z ligandami o silnej zdolności akceptorowej, które umożliwiają stabilizację tych kompleksów [6]. Nikiel na drugim stopniu utlenienia tworzy najbardziej stabilne i najczęściej spotykane kompleksy [2]. Ponadto wykazuje on pośredni charakter donorowo–akceptorowy, co sprawia, że może tworzyć kompleksy z szeroką gamą ligandów, od miękkich (np. tiol, tiolany, cyjanek), przez pośrednie (np. aminy, azydek, azotyn), aż po twarde (np. woda, wodorotlenek, amoniak) [6]. Kompleksy niklu o stopniach utlenienia +3 i +4 są niestabilne, co sprawia, że prowadzą do szybkiego utleniania związków organicznych, przy czym same redukują się, tworząc związki niklu(II). Zapobieganie tej redukcji możliwe jest poprzez przeniesienie ładunku z ligandów ujemnie naładowanych lub ligandów o wysokiej gęstości elektronowej na metal [6], dlatego są one szeroko wykorzystywane w ich syntezie. Przykłady kompleksów niklu o wyższym stopniu

utlenienia posiadają atomy donorowe w postaci azotu (deprotonowane amidy i oksymy), tlenu (tlenki) i fluoru [6].

Szerokie spektrum stopni utlenienia związków koordynacyjnych niklu wiąże się z możliwością przyjmowania różnorodnych liczb koordynacyjnych, a co za tym idzie, również wielu geometrii przestrzennych (**Rys. 1**). W związkach niklu najczęściej występującymi liczbami koordynacyjnymi są 4, 5 lub 6 [7]. Wyższe liczby koordynacyjne występują jedynie w przypadku związków o większej liczbie jąder [7]. Cechą charakterystyczną kompleksów niklu(II) jest także skłonność do tworzenia równowagi pomiędzy kilkoma geometriami [6].



Rys. 1 Typowe geometrie koordynacyjne kompleksów niklu na różnych stopniach utlenienia.

Duża elastyczność przyjmowanych stopni utlenienia umożliwia dostęp do licznych ścieżek utleniania i redukcji z udziałem kompleksów niklu, a także ich udział w mechanizmach rodnikowych oraz procesach addycji oksydacyjnej [3], co przekłada się na wysoką reaktywność tych związków, zwłaszcza w procesach katalitycznych. Wiele procesów katalitycznych opiera się na cyklach Ni(I)/Ni(III), Ni(0)/Ni(II)/Ni(I),

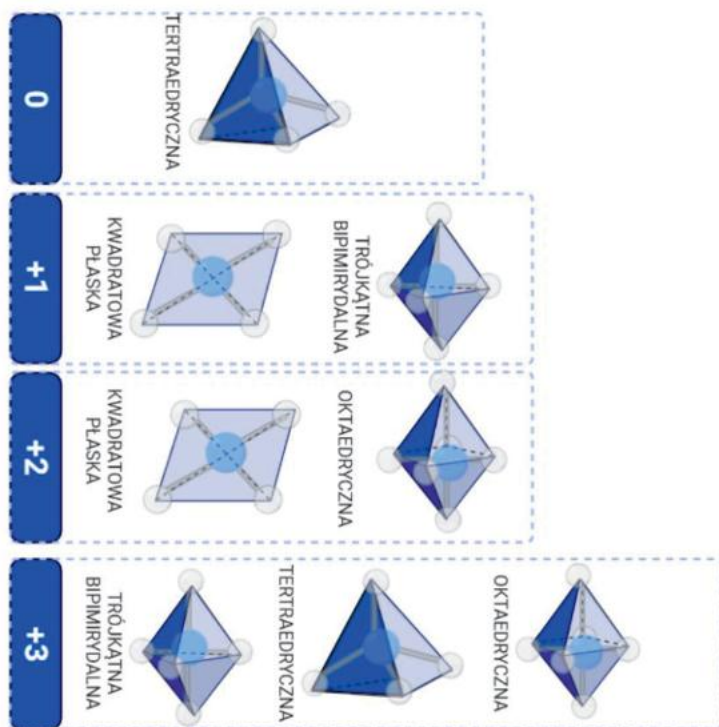
a nawet cyklach, w których nikiel pozostaje w stanie Ni(I) [4]. Ponadto nikiel posiada mały promień atomowy, a długości wiązań Ni–ligand w tworzonych przez niego kompleksach są stosunkowo krótkie [4], co pozwala na rozwój wielu nowych reakcji z kompleksami niklowymi.

Kobalt, podobnie jak nikiel, należy do grupy metali przejściowych i wykazuje szeroki zakres stopni utlenienia od 0 do +4. Najczęściej spotykane są związki kompleksowe kobaltu(II) oraz kobaltu(III) [8].

Istnieje niewiele przykładów kompleksów kobaltu na zerowym i pierwszym stopniu utlenienia. Związki te są wysoce podatne na utlenianie w powietrzu i mają silną tendencję do tworzenia związków klastrowych [9]. Chemia związków kobaltowych o niskiej wartościowości opiera się na kompleksach metaloorganicznych i pozostaje zdominowana przez ligandy karbonylowe [9]. Związki kobaltu na +2 stopniu utlenienia są szeroko rozpowszechnione w chemii koordynacyjnej, jednak cechują się stosunkowo wysoką labilnością i podatnością na wymianę ligandów [10]. Kobalt(III) może pochwalić się największą liczbą dobrze scharakteryzowanych kompleksów. Są one stabilne w powietrzu i świetle, diamagnetyczne i łatwe do scharakteryzowania spektroskopowo. Kobalt na +3 stopniu utlenienia posiada konfigurację elektronową d^6 niskospinową, co jest podstawą wysokiej stabilności jego związków [10]. Chemia kompleksów o stopniu utlenienia wyższym niż +3 jest praktycznie nieodkryta, chociaż istnieje kilka przykładów związków o stopniu utlenienia +4, jednak muszą być one stabilizowane przez obecność atomów fluoru lub tlenu. Najczęściej posiadają one ligandy o nieokreślonym ładunku, co utrudnia przypisanie im prawidłowego stopnia utlenienia [10]. Ponadto kobalt(IV) prowadzi do utlenienia związanych z nim ligandów i rozpuszczalników, dlatego dobre scharakteryzowanie tych związków pozostaje praktycznie niemożliwe [9].

Podobnie jak w przypadku niklu, duża zmienność stopni utlenienia kobaltu przekłada się na znaczną różnorodność liczb koordynacyjnych oraz geometrii przestrzennych przyjmowanych przez jego kompleksy (**Rys. 2**). Najczęściej spotykane są liczby

koordynacyjne 4 i 6, jednak odpowiedni dobór ligandów może prowadzić do otrzymania także związków 5- i 8-koordynacyjnych [9].



Rys. 2 Typowe geometrie koordynacyjne kompleksów kobaltu na różnych stopniach utlenienia.

Reaktywność związków koordynacyjnych kobaltu wynika ze zdolności tego metalu do wymiany elektronów z cząsteczkami zewnętrznymi, szerokiego zakresu dostępnych stopni utlenienia oraz możliwości pełnienia roli zarówno donora, jak i akceptora elektronów [11]. Łatwa zmienność stopni utlenienia reguluje gospodarkę elektronową, co jest szczególnie istotne w dostarczaniu elektronów. Jeśli dochodzi jednak do nadmiernego nagromadzenia elektronów, kobalt(II) może utrzymać nadwyżkę gęstości elektronowej, co ułatwia przebieg reakcji [11]. Kobalt, występujący na stopniach utlenienia +2 i +3, posiada konfiguracje elektronowe odpowiednio d^7 i d^6 . W zależności od geometrii kompleksu, liczba niesparowanych elektronów może

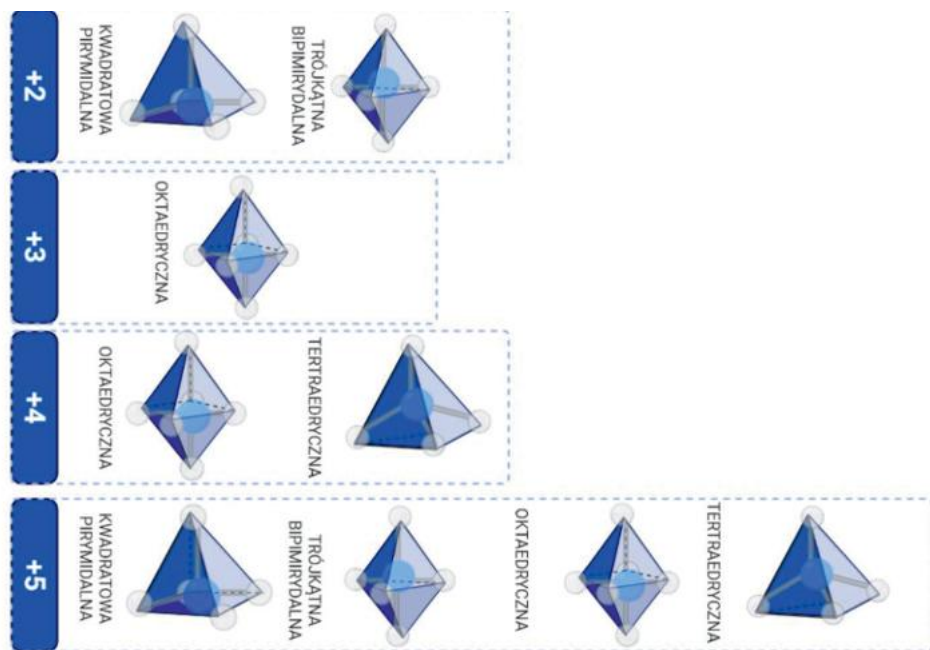
zmieniać się, wpływając na dostępność orbitali d, co pozwala temu pierwiastkowi na tworzenie wiązań, które mogą wspomagać adsorpcję i desorpcję substratów i produktów [11].

Kolejnym przedstawicielem metali przejściowych jest wanad, który również wykazuje szeroki zakres stopni utlenienia. Znane są związki wanadu od +1 do +5. Najbardziej stabilne i najczęściej występujące są jednak związki na +3, +4 i +5 stopniu utlenienia [12].

Kompleksy zawierające wanad na stopniu utlenienia +1 i +2 to zazwyczaj związki metaloorganiczne, które posiadają silne ligandy akceptorowe stabilizujące ten stopień utlenienia [13]. Większość kompleksów koordynacyjnych wanadu(II) otrzymywana jest w wyniku redukcji kwaśnych roztworów wanadu(V), wanadu(IV) lub wanadu(III), przez co roztwory te posiadają silne właściwości redukujące i ulegają utlenieniu w obecności tlenu [13]. Kompleksy wanadu(II) zawierają głównie ligandy N-, O-, S-, P-donorowe i halogenkowe [13]. Związki koordynacyjne wanadu(III) są znacznie częściej spotykane i powstają najczęściej z halogenków wanadu(III). Większość z nich łatwo ulega utlenieniu lub hydrolizie w obecności powietrza i wilgoci [13]. Kompleksy wanadu(IV) tworzone są najczęściej poprzez bezpośrednią interakcję z ligandami w rozpuszczalnikach [13]. Najważniejszym przedstawicielem wanadu na +4 stopniu utlenienia jest jon wanadylowy [jon oksowanadu(IV)], który jest jednym z najstabilniejszych związków tlenowo-metalowych występujących w chemii koordynacyjnej [13]. Związki wanadu(V) są środkami utleniającymi. Kompleksy wanadu o wyższym stopniu utlenienia posiadają najczęściej ligandy O-donorowe lub fluor w swojej strukturze [13].

Wanad może przyjmować różne liczby koordynacyjne (4, 5, 6), a także zróżnicowane geometrie przestrzenne. Analiza jego związków koordynacyjnych wskazuje na obecność niemal wszystkich typów wielościanów koordynacyjnych znanych w chemii koordynacyjnej (**Rys. 3**). Najrzadziej spotykaną geometrią jest geometria kwadratowo-płaska, co wiąże się z relatywnie dużym promieniem jonowym wanadu [12].

Duży promień jonowy sprawia również, że związki wanadu mogą przyjmować liczby koordynacyjne wyższe niż 6. Przy liczbie koordynacyjnej 7 obserwuje się geometrię dwupiramidy pięciokątnej, oktaedru z nasadką oraz trójkątnego graniastopuła z nasadką. Znacznie rzadziej spotykane są kompleksy o liczbie koordynacyjnej 8, przyjmujące geometrię dwunastościanu lub antypryzmatu kwadratowego [12].



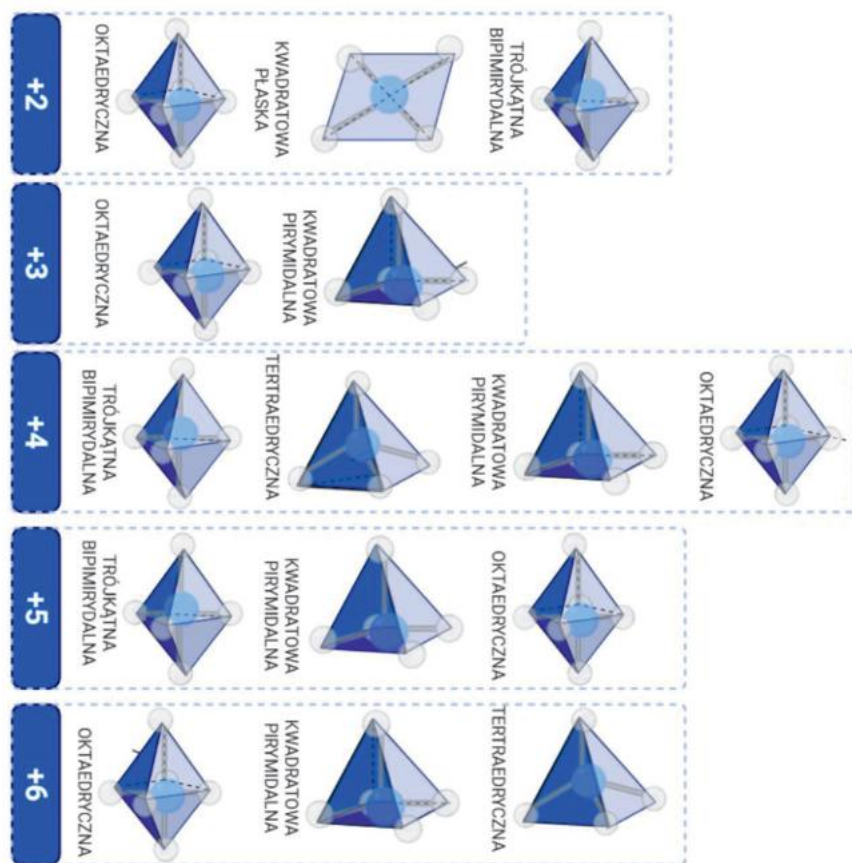
Rys. 3 Typowe geometrie koordynacyjne kompleksów wanadu na różnych stopniach utlenienia.

Wanad, podobnie jak pozostałe metale przejściowe, charakteryzuje się łatwością zmiany stopnia utlenienia, co umożliwia efektywny transfer elektronów, potwierdza jego właściwości redoks oraz sprzyja udziałowi w procesach katalitycznych [14,15]. Wanad posiada również szereg innych właściwości decydujących o jego reaktywności, takich jak zdolność do tworzenia kwasowych, koordynacyjnie nienasyconych miejsc Lewisa [14,15] oraz zdolność do tworzenia stabilnych, ale reaktywnych produktów pośrednich z alkenami [14,15].

Molibden znajduje się w szóstej grupie układu okresowego i najczęściej przyjmuje stopnie utlenienia, od +2 do +6. Dominującymi formami są molibden(IV) oraz molibden(VI) [16]. Znane są również niższe stopnie utlenienia tego pierwiastka, w tym molibden Mo(0), jednak ich występowanie ogranicza się głównie do specjalnych układów, takich jak kompleksy metaloorganiczne, związki z ligandami π -akceptorowymi oraz klastry metal–metal.

Molibden na +2 stopniu utlenienia znany jest głównie w postaci jonu $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, jednak w literaturze opisano również kilka monojądrowych kompleksów 6- i 7-koordynacyjnych zawierających ligandy donorowe [16]. Chemia koordynacyjna kompleksów molibdenu(II) pozostaje jednak stosunkowo słabo rozwinięta. Na stopniach utlenienia od +3 do +6 molibden tworzy dużą liczbę związków koordynacyjnych zawierających ligandy N- oraz O-donorowe, halogenki, a czasami również ligandy S-donorowe. W wyższych stopniach utlenienia molibden zachowuje się jako akceptor klasy A [16]. Chemia związków molibdenu na +5 i +6 stopniu utlenienia opiera się głównie na występowaniu gatunków oksomolibdenowych (MoO^{4+} , MoO_2^{2+} , MoO_3 , $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$, MoO^{3+} , $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$, $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$) zawierających jeden lub więcej atomów tlenu pełniących rolę ligandów końcowych lub ligandów pomostowych [16].

Liczba koordynacyjna oraz stereochemia kompleksów molibdenu, podobnie jak w przypadku innych metali przejściowych, zależą głównie od stopnia utlenienia metalu (**Rys. 4**). W przypadku kompleksów molibdenu najczęściej występującą liczbą koordynacyjną jest 6 [16]. Liczby koordynacyjne niższe niż sześć występują rzadko, zdecydowanie bardziej powszechne są liczby koordynacyjne wyższe niż 6 [16].



Rys. 4 Typowe geometrie koordynacyjne kompleksów molibdenu na różnych stopniach utlenienia.

Molibden również wykazuje zdolność do zmiany stopnia utlenienia (najczęściej pomiędzy +4, +5 i +6), co ułatwia przebieg reakcji redoks oraz sprawia, że jego kompleksy cechują się wysoką reaktywnością [17,18]. Molibden(IV) może być także redukowany do niższych, bardziej aktywnych stopni utlenienia. Stabilność poszczególnych stopni utlenienia molibdenu zależy od warunków redoks oraz charakteru środowiska ligandowego. Wysokie stopnie utlenienia molibdenu są bardzo stabilne w odniesieniu do redukcji, co wynika z wysokich potencjałów par redoks związanych z redukcją tego jonu. Niższe stopnie utlenienia są stabilne w odniesieniu do utleniania, ponieważ mogą być stabilizowane w środowiskach ligandowych

zawierających ligandy π -donorowe, które ograniczają dostęp utleniaczy [16–18]. Reaktywność molibdenu regulowana jest także przez jego zdolność do tworzenia miejsc aktywnych o dużych powierzchniach, które skutecznie wiążą reagenty. Molibden ma zdolność do naśladowania zachowania katalitycznego metali szlachetnych, dlatego jego katalizatory są szczególnie skuteczne w procesach hydroprzetwarzania, uwodornienia oraz wydzielania wodoru [18]. Molibden może posiadać zarówno właściwości metaliczne, jak i kwasowe, co poprawia również aktywność jego związków w niektórych procesach [17].

1.2 Przegląd ligandów wykorzystywanych w syntezie związków koordynacyjnych opartych na metalach przejściowych

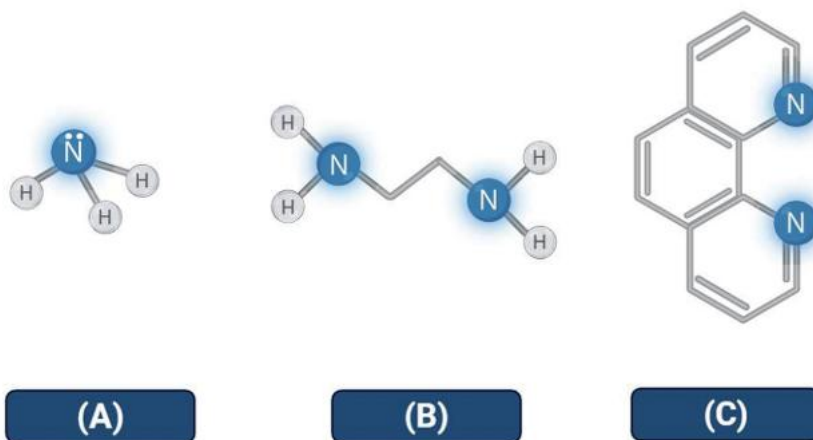
Oprócz centrum metalicznego kluczowym elementem każdego związku koordynacyjnego jest ligand. Ligandy mogą być atomami, jonami lub cząsteczkami z dopuszczalnymi grupami donorowymi, które posiadają zdolność do koordynacji kowalencyjnej z atomem centralnym [1]. Związki te mogą być naładowane lub neutralne. Rodzaj, charakter oraz sposób wiązania liganda z centrum metalicznym determinują właściwości fizykochemiczne, reaktywność, geometrię kompleksu, a także jego stabilność.

Znaczący wpływ na właściwości fizykochemiczne i reaktywność związków koordynacyjnych ma rodzaj liganda donorowego. Najczęściej rolę atomów donorowych w ligandach pełnią heteroatomy, takie jak azot, tlen, siarka lub fosfor [1]. Największy wpływ na strukturę ma związek koordynacyjny mają:

- ❖ Liczba miejsc koordynacyjnych liganda - ligandy monodentne, bidentne, polidentne oraz makrocycliczne [19,20],
- ❖ Tryb wiązania liganda - ligandy σ -donorowe, π -akceptorowe, chelatujące oraz mostkujące [19,20],
- ❖ charakter elektronowy liganda - ligandy twarde, miękkie oraz pośrednie [19,20].

Ponadto właściwości donorowe liganda można dostosować poprzez modyfikacje z wykorzystaniem podstawników [19,20].

Jedną z największych grup ligandów, zwłaszcza organicznych, stanowią związki, które koordynują się z jonem metalu za pośrednictwem atomu azotu. W obrębie tej grupy możemy wyróżnić związki monodentne lub bidentne, a także związki, w których atomy azotu są połączone w łańcuchy lub pierścienie, co tworzy szeroką gamę ligandów N-donorowych (**Rys. 5**) [21].



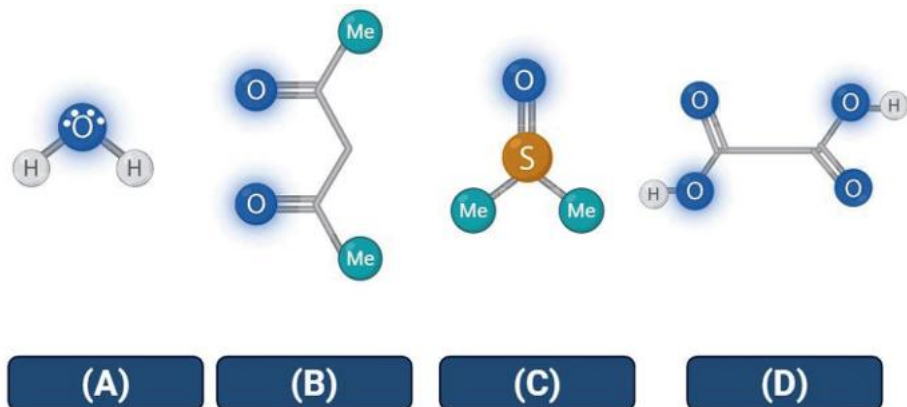
Rys. 5 Przykłady ligandów N-donorowych, wykorzystywanych w syntezie związków koordynacyjnych: (A) amoniak, (B) etylenodiamina (en), (C) 1,10-fenantrolina (phen).

Ligandy zawierające azot najczęściej są σ -donorowe, tworzą stabilne kompleksy z metalami przejściowymi i klasyfikowane są jako twarde. W obrębie tej grupy znajdziemy zarówno ligandy obojętne, jak i anionowe, a siła pola tych ligandów zależy od ich struktury organicznej [20–22]. Związki koordynacyjne z ligandami N-donorowymi charakteryzują się dużą zmiennością w zależności od właściwości chemicznych i stereochemicznych atomów centralnych, a także zasadowości oraz liczby i sposobu rozmieszczenia atomów azotu w strukturze ligandów. Natomiast reaktywność tych kompleksów zależy od sposobów koordynacji, ilości miejsc

koordynacji, parametrów geometrycznych, obecności lub braku współligandów oraz wtórnych oddziaływań między ligandami a składnikami anionowymi [19,20,22–24]. Kompleksy z ligandami N-donorowymi są również interesujące z teoretycznego i spektroskopowego punktu widzenia. Określenie ich struktur elektronowych nie należy do najprostszych i zazwyczaj konieczne jest połączenie pomiarów spektroskopowych i zaawansowanych badań obliczeniowych, aby wyciągnąć wnioski na temat położenia niesparowanych elektronów (ligand lub metal) w takich związkach [25].

Jednym z popularniejszych ligandów N-donorowych, szeroko wykorzystywanych w syntezie związków kompleksowych jest 1,10-fenantrolina, która należy do rodziny ligandów polipirydynowych [26–28]. Związek ten wykazuje silne właściwości koordynacyjne, co pozwala na tworzenie stabilnych kompleksów z szeroką gamą metali przejściowych. Ponadto struktura 1,10-fenantroliny jest łatwa w modyfikacji, co pozwala na prowadzenie szerokich badań na temat wpływu zmian strukturalnych liganda na reaktywność powstających kompleksów [26–28]. W literaturze istnieje mnogość przykładów opisujących syntezę związków zawierających ligand w postaci 1,10-fenantroliny.

Drugą bardzo szeroko rozwiniętą grupą ligandów są ligandy posiadające atom donorowy w postaci tlenu. Pośród tych ligandów możemy wyróżnić zarówno proste ligandy nieorganiczne (np. woda), jak i ligandy organiczne o bardziej skomplikowanych strukturach (np. etery koronowe), również w przypadku tych ligandów zróżnicowanie jest bardzo szerokie (**Rys. 6**) [29].



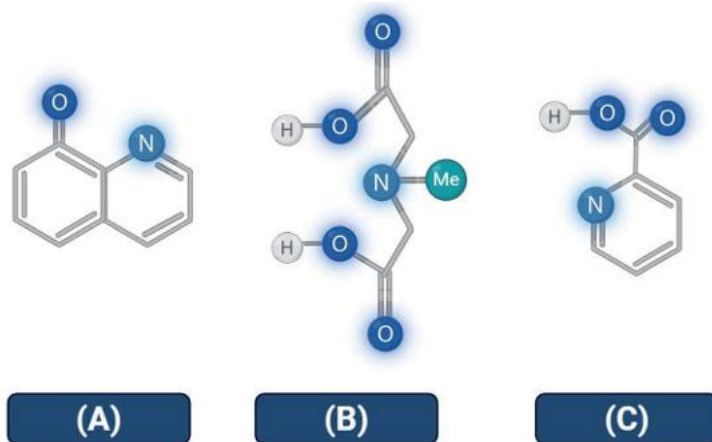
Rys. 6 Przykłady ligandów O-donorowych wykorzystywanych w syntezie związków koordynacyjnych: (A) woda, (B) anion acetyloacetonianowy (acac⁻), (C) dimetylosulfotlenek (DMSO, forma O-koordynująca), (D) anion szczawianowy (ox²⁻).

Ligandy O-donorowe klasyfikowane są jako ligandy twarde, które również tworzą stabilne kompleksy z metalami przejściowymi. Związki te posiadają jednak słabe pole ligandów i najczęściej tworzą kompleksy wysokospinowe, rzadko uczestnicząc w silnym sprzężeniu π [29]. Są one również trudne w modyfikacji, co przekłada się na ich ograniczoną różnorodność strukturalną. Jednak podobnie jak w przypadku ligandów N-donorowych, właściwości jonów centralnych oraz dokładny sposób ich koordynacji mają wpływ na właściwości elektronowe i steryczne powstających związków kompleksowych. W chemii koordynacyjnej najczęściej występują, tworząc akwakompleksy lub w roli ligandów mostkujących, zdecydowanie mniej liczne są natomiast przykłady organicznych ligandów O-donorowych [29,30]. Jednak ponownie, oprócz struktury liganda, to otoczenie koordynacyjne ma duży wpływ na reaktywność poszczególnych związków z ich udziałem.

Popularnymi przykładami nieorganicznych ligandów zaliczanych do ligandów O-donorowych są woda, wodorotlenki i tlenki. Różnią się one głównie ładunkiem i siłą oddziaływania z metalem [29]. Woda jest słabym ligandem obojętnym, występującym głównie w akwakompleksach. Wodorotlenki są silniejszymi ligandami anionowymi i często mogą występować jako mostki między metalami. Tlenki są

najsilniejsze z tej grupy, mają ładunek ujemny i zwykle tworzą trwałe, często mostkujące wiązania [29]. W chemii koordynacyjnej występują związki zawierające ligandy *aqua*, *hydroksido* i *oksido* równocześnie we wszystkich trzech postaciach (np. kompleks $[\text{VO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$). Warto również zauważyć, że zarówno ligandy hydroksylowe, jak i ligandy oksylowe łatwo pełnią rolę mostków między atomami metali, dając początek związkom wielojądrowym [29].

W ostatnim czasie w chemii koordynacyjnej warte uwagi są również kompleksy zawierające ligandy mieszane. Są to przykłady związków, najczęściej organicznych, które posiadają dwa lub więcej różnych atomów donorowych [31]. Najczęściej występują w postaci ligandów bidentnych lub tridentnych o bardzo dużej różnorodności strukturalnej (**Rys. 7**).



Rys. 7 Przykłady ligandów mieszanych, wykorzystywanych w syntezie związków koordynacyjnych: (A) 8-hydroksychinolina (8-HQ), (B) kwas iminodiocetowy (ida), (C) kwas pikolinowy (pic).

Związki koordynacyjne zawierające ligandy mieszane, które często tworzą pierścienie chelatowe, charakteryzują się wysoką stabilnością, płaskością i aktywnością biologiczną, w porównaniu z kompleksami zawierającymi ligandy z jednym atomem donorowym [31–33]. Ponadto obecność ligandów mieszanych zezwala na selektywne i czułe oznaczanie, rozdzielanie oraz specjację jonów metali

[31–33]. Rodzaj wiązania ligandu, siła pola ligandów oraz charakter elektronowy zależą od dokładnej struktury i połączenia atomów donorowych.

Przykładem bidentnego liganda mieszanego jest 8-hydroksychinolina, która posiada w swojej strukturze atomy donorowe w postaci azotu oraz tlenu. Jest ona ligandem o charakterze pośrednim, σ -donorowym, co pozwala na koordynację z metalami przejściowymi na wiele sposobów. Struktura 8-hydroksychinoliny jest również łatwa w modyfikacji, co prowadzi do szerokiej gamy związków koordynacyjnych. Kompleksy zawierające ligand 8-hydroksychinolinowy wykorzystywane są głównie w badaniach biologicznych, jednak związki z tym ligandem mogą znaleźć zastosowanie w wielu innych gałęziach chemii [34,35].

Rolę często spotykanego w strukturach związków kompleksowych liganda pełnią również halogenki, takie jak chlor, fluor, brom i jod. Są to słabe ligandy σ -donorowe i π -akceptorowe, tworzą wiązania o charakterze jonowym. Uważane są za ligandy słabego pola, często mostkujące. W reakcjach wymiany halogenki mogą zostać łatwo podstawione. W literaturze dostępnych jest wiele przykładów związków zawierających te ligandy, które często wykorzystywane są np. w procesach katalitycznych [36,37].

1.3 Właściwości strukturalne i fizykochemiczne związków koordynacyjnych

Odpowiedni dobór centrum metalicznego oraz liganda jest kluczowy, aby otrzymać stabilny i reaktywny związek. Stopień utlenienia jonu metalu, charakterystyka liganda oraz geometria koordynacyjna związku to kluczowe czynniki kształtujące właściwości strukturalne i fizykochemiczne związków koordynacyjnych. Właściwości te determinują trwałość kompleksów, ich zachowanie w roztworze, właściwości magnetyczne oraz wpływają na ich barwę.

Stabilność termodynamiczna oraz kinetyczna jest podstawą określania trwałości związku. Stabilność termodynamiczna określa skłonność jonu metalu do selektywnego tworzenia określonego kompleksu metalowego. Jest ona bezpośrednio związana z energiami wiązania metal-ligand i wyrażana przez stałą tworzenia (β) [38].

Stabilność kinetyczna wiąże się z kolei z reaktywnością kompleksów metali w roztworze i opisuje szybkości reakcji. Odnosi się do skłonności związku kompleksowego do wymiany ligandów oraz określa jego „czas życia” w roztworze [38]. Stabilność kinetyczna i termodynamiczna kompleksów zależy od kilku czynników, które można podzielić na elektronowe (np. siła wiązań metal-ligand), strukturalne (np. charakter jonu centralnego, charakter liganda, geometria związku), steryczne (np. oddziaływania między grupami atomowymi w cząsteczce) oraz czynniki solwatacyjne (np. oddziaływania liganda, metalu i kompleksu z rozpuszczalnikiem) [38].

Określenie stabilności termodynamicznej związku pozwala ustalić, które kompleksy powstają łatwiej i są bardziej trwałe w roztworze. Natomiast określenie stabilności kinetycznej informuje o „długości życia” związku podczas długotrwałego przechowywania w roztworze, a także dostarcza informacji jak szybko związek może ulegać przekształceniom bez wchodzenia w mechanizmy reakcji katalitycznych [38,39].

Istotną właściwością związków koordynacyjnych jest również ich rozpuszczalność w roztworach, która dostarcza informacji na temat możliwości prowadzenia reakcji w roztworze [40]. Przyjmuje się, że rozpuszczalność związków chemicznych zależy od korelacji między energią sieci krystalicznej a energią solwatacji w danym rozpuszczalniku [40]. Trudno odnieść to jednak do rozpuszczalności związków koordynacyjnych i opracować jednoznaczną teorię na jej temat. Opisywane są jednak zasady, które pomagają powiązać rozpuszczalność danego kompleksu z jego składem i strukturą [40].

Wpływ na rozpuszczalność związków kompleksowych mają przede wszystkim ich ładunek, polarność, charakter ligandów oraz występowanie przeciwjonów. Kluczowa dla rozpuszczalności jest równowaga hydrofilowo-lipofilowa, czyli zależność pomiędzy grupami polarnymi i niepolarnymi w związku. Zwiększenie lipofilowości cząsteczki zazwyczaj powoduje zmniejszenie rozpuszczalności w wodzie i zwiększenie rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych. Natomiast zwiększenie

hydrofilowości działa w odwrotny sposób [41,42]. Jeśli chodzi o ładunek, to przyjmuje się natomiast, że kompleksy jonowe zazwyczaj dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych, natomiast kompleksy neutralne lepiej rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych. Istotnym czynnikiem jest także zdolność związków do tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami rozpuszczalnika [41,43]. Wszystkie opisane cechy można natomiast modyfikować, wprowadzając ligandy i przeciwjony o zdefiniowanym charakterze. Zatem jeśli ligandy zawierają grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązań wodorowych, kompleksy zawierające te ligandy są z reguły rozpuszczalne w polarnych, protonowych rozpuszczalnikach. Ponadto ligandy chelatujące zazwyczaj zwiększają rozpuszczalność poprzez tworzenie stabilnych jonów kompleksowych [40]. Wpływ ma także temperatura, rozpuszczalność często wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, choć bardzo wysokie temperatury mogą ją zmniejszać [40].

Dzięki rozpuszczalności można dostosować reaktywność związku w konkretnym roztworze. Rozpuszczalność kompleksów ma znaczenie już na etapie syntezy i dostosowuje się ją w zależności od potrzeby dalszego zastosowania syntetyzowanego związku kompleksowego.

Jedną z najbardziej rozpoznawalnych cech fizycznych związków kompleksowych jest ich barwa, która jest wynikiem oddziaływań elektronowych w obrębie orbitali d jonu centralnego. Światło widzialne padające na związek kompleksowy powoduje wzbudzenie elektronu znajdującego się na orbitalu d, co powoduje powstanie różnicy energii między poziomami energetycznymi. W wyniku obecności tej różnicy, część światła padającego na związek zostaje zaabsorbowana przez kompleks, a niezabsorbowane światło powoduje powstawanie koloru [44]. Intensywność oraz odcień tego koloru zależą od stopnia utlenienia metalu w centrum aktywnym, geometrii związku oraz charakteru liganda. Wyższe stopnie utlenienia powodują powstanie bardziej intensywnych kolorów ze względu na zwiększoną interakcję ligand-metal. Decydującym czynnikiem jest także siła pola ligandów. Ligandy o silnym polu zwiększają rozszczepienie orbitali d, absorbując

światło fioletowo-niebieskie, co prowadzi do powstania żółto-czerwonych kompleksów. Natomiast ligandy o słabym polu absorbują światło żółto-czerwone, co prowadzi do kompleksów o kolorze niebiesko-zielonym [44–46]. Jeśli chodzi o geometrię, to kompleksy tetraedryczne i oktaedryczne z tym samym metalem oraz ligandem mogą mieć różne barwy. Decydujący wpływ ma także konfiguracja elektronowa, kompleksy o konfiguracjach d^0 oraz d^{10} będą bezbarwne ze względu na brak wolnych orbitali d [44–47].

Powstająca barwa kompleksów jest często pierwszym czynnikiem pozwalającym na rozróżnienie związków kompleksowych i wstępne ustalenie struktury elektronowej.

Obecność niesparowanych elektronów na orbitalach d kompleksów metali przejściowych warunkuje również ich właściwości magnetyczne. Właściwości te określają, jak kompleks zachowuje się w zewnętrznym polu magnetycznym, a także dostarczają precyzyjnych informacji na temat dokładnej liczby niesparowanych elektronów w danym kompleksie [48]. Gdy związek posiada jeden lub więcej niesparowanych elektronów, mówimy o paramagnetyzmie. Natomiast brak niesparowanych elektronów w strukturze nazywa się diamagnetyzmem [48].

Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na właściwości magnetyczne kompleksów są siła ligandów oraz geometria przestrzenna tych związków. Ze względu siłę pola ligandów wyróżniamy związki wysokospinowe (posiadające ligandy o małej sile powodujące powstanie dużej liczby niesparowanych elektronów) oraz związki niskospinowe (posiadające ligandy silnego pola, wymuszające parowanie elektronów) [49]. Geometria kompleksu ma także kluczowe znaczenie dla właściwości magnetycznych. Różne geometrie powodują różne schematy rozszczepiania orbitali, a co za tym idzie różne szanse na parowanie elektronów [48,49]. Analiza właściwości magnetycznych danego kompleksu jest niezbędna do określenia liczby niesparowanych elektronów oraz pośrednio pozwala na wnioskowanie o strukturze elektronowej i reaktywności badanego kompleksu.

Właśnie dlatego właściwości strukturalne i fizykochemiczne związków kompleksowych stanowią podstawę do zrozumienia ich zachowania

w procesach chemicznych. Dokładna ich analiza stanowi punkt wyjścia do dalszych rozważań dotyczących ich reaktywności w konkretnych procesach.

1.4 Metody badania struktury i właściwości związków koordynacyjnych

Oprócz właściwości strukturalnych i fizykochemicznych związków koordynacyjnych, niezwykle ważne jest również określenie ich struktury molekularnej. Pełne zrozumienie struktury wraz z właściwościami przyczynia się do określenia ich reaktywności oraz poznania mechanizmu ich działania.

Najważniejszą techniką pozwalającą określić strukturę nowego kompleksu koordynacyjnego jest dyfrakcja rentgenostrukturalna (XRD). Jest to skuteczna, nieniszcząca próbki metoda, pozwalająca na analizę materiałów w formie krystalicznej [50–54]. Analiza XRD dostarcza informacji na temat struktur krystalicznych, odległości pomiędzy atomami, faz, mikrostruktury oraz składu chemicznego poszczególnych związków, ale także pozwala z łatwością wykryć obecność defektów w danym kryształ, określić jego odporność na obciążenia, teksturę, rozmiar i stopień krystaliczności, a także praktycznie każdą inną cechę związaną z podstawową strukturą próbki [50–54]. Technika ta opiera się na interferencji konstruktywnej monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego rozpraszanego pod określonymi kątami od każdego zestawu płaszczyzn sieci krystalicznej w próbce krystalicznej. Intensywność powstających w jej wyniku pików zależy od rozmieszczenia atomów w sieci krystalicznej [50–54]. W konsekwencji wzór dyfrakcji rentgenowskiej jest „odciskiem palca” okresowych układów atomowych w danym materiale, pozwalającym zidentyfikować próbki krystaliczne poprzez porównanie wzoru z biblioteką *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) [50].

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) jest metodą uzupełniającą dyfrakcję rentgenowską (XRD) [55]. Analiza ta jest szybka, niedroga i dostępna w wielu laboratoriach. Daje możliwość analizy materiałów w stanie stałym, ciekłym i gazowym. Pozwala na analizę składu chemicznego, identyfikację struktury, identyfikację faz oraz analizę powierzchni związków

koordynacyjnych. Jest jedną z najskuteczniejszych metod badania struktury molekularnej, dzięki której w wielu przypadkach można uzyskać bezpośrednie informacje na temat charakteru wiązań metal-ligand. Analiza FTIR wrażliwa jest na charakterystyczne drgania określonych rodzajów wiązań chemicznych [56,57]. Światło podczerwone oddziałuje z analizowaną próbką, w której ulega absorpcji przy częstotliwościach odpowiadających częstotliwościom drgań wiązań w cząsteczkach. Uzyskane w ten sposób widmo stanowi unikalną cechę charakterystyczną materiału, którą można wykorzystać do identyfikacji określonych grup funkcyjnych, badając położenie, intensywność i kształt powstających pasm, a następnie określić strukturę molekularną analizowanej próbki [56,57].

Kolejną techniką, która jednocześnie potwierdza strukturę określoną za pomocą badań FTIR i XRD, a także dostarcza informacji na temat właściwości elektronowych związku, jest spektroskopia UV-Vis. Polega ona na pomiarze zależności absorpcji lub transmitancji próbki od długości fali/promieniowania. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego w zakresie 10^4 - 10^5 cm^{-1} przez cząsteczkę prowadzi do zmiany jej energii elektronowej w wyniku przejścia elektronów walencyjnych z zajętych orbitali molekularnych na orbitale o wyższej energii, które w stanie podstawowym są nieobsadzone [58,59]. Widmo UV-Vis jest wykresem zależności absorpcji próbki od długości fali w zakresie nadfioletowym i widzialnym. Otrzymane w wyniku tej analizy widma dostarczają informacji na temat przejść elektronowych w kompleksach, efektów pola ligandowego oraz stopni utlenienia metali [58,59]. Widmo absorpcji UV-Vis kompleksów metali przejściowych charakteryzuje się dużą gęstością różnych elektronicznych stanów wzbudzonych (zacentrowanych na metalu, z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand, z ligandu na ligand, z wiązania sigma na ligand, wewnątrzligandowych oraz z ligandu na metal) [58,59]. Obecność stanów elektronowych o różnej naturze, lokalizacji, dynamice i reaktywności w ograniczonym przedziale energii pozwala na określenie niekonwencjonalnych właściwości elektronowych związków koordynacyjnych [58,59].

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) stanowi bardzo przydatną metodę wykorzystującą rezonans spinów jąder w polu magnetycznym pod wpływem promieniowania radiowego do uzyskiwania informacji strukturalnych na temat związków koordynacyjnych. Spektroskopia NMR wyróżnia się zdolnością do selektywnego wykrywania poszczególnych jąder, dostarczając cennych informacji na temat sąsiednich atomów i charakteru wiązań. Technika ta pozwala na rozróżnienie stopni utlenienia i środowisk koordynacyjnych [60,61]. Przenoszenie polaryzacji, relaksometria oraz wielowymiarowe eksperymenty NMR dostarczają ponadto szczegółowych informacji strukturalnych dotyczących kompleksów metali przejściowych. Ponadto spektroskopia NMR dzieli się na wiele technik, które pozwalają na bardzo dokładne określenie właściwości badanych związków. Klasyczne widma ^1D ^1H , ^{13}C , ^{19}F i ^{31}P odzwierciedlają charakterystyczne zmiany przesunięcia chemicznego spowodowane oddziaływaniami metal–ligand lub enkapsulacją, co stanowi użyteczne narzędzie do monitorowania tworzenia się kompleksów. Nuklidy metali aktywnych w NMR okazują się alternatywną lub uzupełniającą sondą do charakteryzowania zespołów koordynacyjnych. Eksperymenty korelacyjne 2D NMR dostarczają informacji o powiązaniach między wiązaniami (COSY, TOCSY, HMQC, HMBC) oraz oddziaływaniach przestrzennych (NOESY, ROESY i HOESY), podczas gdy pomiary dyfuzji PGSE dostarczają informacji o wielkości cząsteczek, oddziaływaniach międzycząsteczkowych, a nawet stałych asocjacji [58,59].

Kolejnym przykładem techniki skupiającej się na oddziaływaniach elektronowych jest spektroskopia rezonansu paramagnetycznego elektronów (EPR), znana również jako rezonans spinowy elektronów (ESR). Technologia ta pozwala na określenie struktur cząsteczek paramagnetycznych poprzez wykorzystanie informacji

o spinie elektronów [62,63]. W chemii koordynacyjnej technologia EPR jest niezbędnym narzędziem pozwalającym na wgląd w strukturę elektronową kompleksów metali przejściowych i rodników. Informacje dostarczone w wyniku analizy EPR ujawniają wiedzę na temat stopni utlenienia metalu i ligandów, stanów spinowych, geometrii koordynacyjnej, rodzaju ligandów. Spektroskopia EPR jest szczególnie użytecznym narzędziem do badania struktur elektronowych, co ma fundamentalne znaczenie dla zrozumienia ich reaktywności [62,63].

Niezbędne w analizie związków koordynacyjnych są również techniki termoanalityczne, które pozwalają na charakteryzację badanego układu w wyniku pomiaru zmian właściwości fizykochemicznych w podwyższonych temperaturach. Głównymi metodami pozwalającymi na analizę termiczną związków kompleksowych są analiza termogravimetryczna (TG) oraz różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) [64]. Termogravimetria opiera się na zmianach masy w funkcji rosnącej temperatury, dlatego pozwala badać przede wszystkim procesy związane z utratą lub przyrostem masy, takie jak desorpcja, desolwatacja, badanie stabilności termicznej materiałów [64]. Natomiast różnicowa kalorymetria skaningowa opiera się na pomiarze różnicy strumienia ciepła/mocy cieplnej między próbką a odniesieniem, w funkcji rosnącej temperatury, dlatego służy do badania przemian energetycznych takich jak bezpośrednie oznaczanie entalpii przemian, przejścia krystaliczne, przemiany konformacyjne i strukturalne [64].

2. Procesy katalityczne z udziałem metali bloku d – znaczenie i kierunki rozwoju

2.1 Kataliza homogeniczna i metaloorganiczna

Zgodnie z definicją kataliza homogeniczna to proces, w którym substraty reakcji oraz katalizator występują w tej samej fazie [65]. Kataliza metaloorganiczna to jeden z rodzajów katalizy homogenicznej, w której rolę katalizatora pełni kompleks metaloorganiczny [66]. W literaturze dominują przykłady katalizy homogenicznej wykorzystujące związki koordynacyjne jako katalizatory, co sprawia, że kataliza

homogeniczna i metaloorganiczna często opisywana jest wspólnie [66]. Nie należy jednak pomijać istnienia ważnych reakcji wykorzystujących katalizatory homogeniczne, które nie są związkami kompleksowymi. Pomimo to kataliza metaloorganiczna jest najprężniej rozwijającym się rodzajem katalizy homogenicznej, a przykłady jej zastosowania służą do określania najważniejszych wad, zalet oraz trendów w całej katalizie jednofazowej [66].

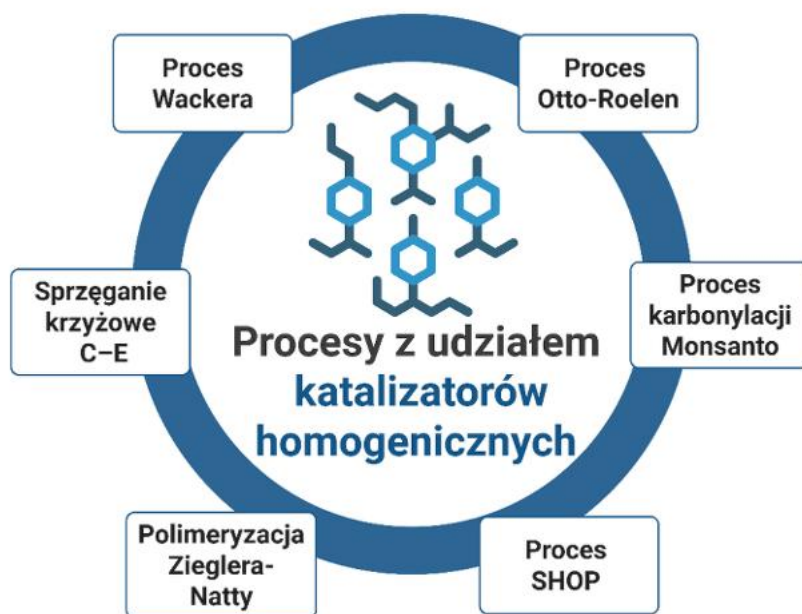
Do największych zalet katalizy homogenicznej zaliczyć można ściśle zdefiniowany charakter katalizatorów oraz możliwość wykonywania analiz mechanistycznych i kinetycznych prowadzonych procesów [65]. Katalizatory stosowane w tym procesie posiadają zazwyczaj bardzo różnorodną strukturę molekularną. Pozwala to na tworzenie katalizatorów o zaplanowanych strukturach i właściwościach, dostosowanych do potrzeb reakcji, w której będą uczestniczyć [65]. Najważniejszy jest jednak fakt, że ten rodzaj katalizy zapewnia lepsze zrozumienie mechanistyczne prowadzonych procesów [65]. Dodatkowo, jej zaletą jest również dobra rozpuszczalność układów katalitycznych w popularnych rozpuszczalnikach organicznych, co pozwala na prowadzenie reakcji w prawie każdych warunkach, a także ułatwia dostępność miejsc aktywnych [65].

Najbardziej docenianą w dzisiejszych czasach zaletą katalizy homogenicznej jest jej wysoka selektywność, która łączy się z wytwarzaniem małej ilości produktów ubocznych i łagodnymi warunkami reakcji. Służy to poprawie efektywności wykorzystania atomów w procesach przemysłowych, a także zapewnia niewielki wpływ na środowisko i zbliżenie się do zasad zielonej chemii [67].

Poza zaletami, kataliza z wykorzystaniem katalizatorów metaloorganicznych posiada również wady uniemożliwiające jej efektywne wykorzystanie. Główną wadą jest brak stabilności katalizatorów, co nie pozwala na ocenę ich długości życia ani ponownego zastosowania. Recykling katalizatorów jest bardzo kosztowny, trudny i energochłonny [68,69]. Oprócz tego z katalizą homogeniczną wiążą się istotne wyzwania jak oddzielenie reagentów, katalizatora i powstających związków od faz, w których się znajdują, co znacząco utrudnia analizę produktów końcowych [65].

Wykorzystywane układy katalityczne charakteryzują się również niską odpornością termiczną (<200 °C) [65].

Wady katalizy homogenicznej stanowią istotny czynnik, znacznie ograniczający jej szerokie zastosowanie komercyjne [69]. Nie zmienia to faktu, że kataliza homogeniczna stanowi około 15% wszystkich procesów katalitycznych przeprowadzanych w chemii, a także odgrywa ważną rolę w przemyśle chemicznym, zwłaszcza w produkcji środków agrochemicznych i leków [68]. Ponadto stanowi główny etap produkcji w wielu procesach komercyjnych (**Rys. 8**) [70].



Rys. 8 Przykłady procesów komercyjnych wykorzystujących katalizę homogeniczną.

W ostatnim czasie jednak wysoka selektywność oraz dobrze zdefiniowana struktura katalizatorów sprawiają, że zapotrzebowanie na komercjalizację większej liczby procesów wykorzystujących katalizę homogeniczną wzrasta. Potrzeba ta sprawia,

że podejmowane są działania pomagające zminimalizować ograniczenia tego procesu, w nauce wyznaczone zostają jasne trendy dotyczące rozwoju katalizy w jednej fazie. Prowadzone są wieloetapowe badania obejmujące wsparcie bieżących procesów, modyfikacje katalizatorów w celu poprawy ich wydajności, a także opracowanie nowych zastosowań [70].

Poprawa wydajności procesu jest najdłużej trwającym trendem. Badania nad poprawą wydajności procesu opierają się na metodach „prób i błędów” połączonych z badaniami przesiewowymi [71]. Badania tego typu rozpoczynają się od tworzenia ogromnych bibliotek związków o różnej kombinacji metali przejściowych i ligandów, które poddawane są analizie w celu wyłonienia kandydatów o najlepszej wydajności względem produktu końcowego, dla których warunki prowadzenia procesu zostają optymalizowane [71]. Znaczna część środowiska zajmującego się katalizą homogeniczną skupia się także na wykorzystaniu cieczy jonowych, rozpuszczalników nadkrytycznych, zastosowaniu faz fluorowych oraz nośników polimerowych [69,71]. Zastosowanie rozpuszczalników ułatwiających recykling homogenicznych związków katalitycznych pozwala ograniczyć problemy związane z jedną fazą reakcji. Wprowadzenie ligandów rozpuszczalnych w wodzie, nowych cieczy jonowych zdolnych do rozpuszczania i zatrzymywania katalizatora w swojej fazie oraz projektowanie ligandów zdolnych do zatrzymywania katalizatora homogenicznego w roztworze nadkrytycznym stanowią przykłady rozwiązań ułatwiających pracę z katalizatorami homogenicznymi [67]. Trendy w rozwoju katalizy homogenicznej łączą się również z najnowocześniejszymi strategiami projektowania katalizatorów, takimi jak heterogenizacja oraz obliczenia teoretyczne. Zagadnienia te zostaną omówione w części 2.4.

2.2 Podstawy teoretyczne reaktywności związków koordynacyjnych metali przejściowych

W katalizie homogenicznej związki koordynacyjne metali przejściowych wykorzystywane są najczęściej jako układy katalityczne. Spowodowane jest to przede

wszystkim ich różnorodnością strukturalną, ale także ich wysoką reaktywnością. Na reaktywność związków koordynacyjnych składa się wiele czynników. Stopień utlenienia metalu, liczba koordynacyjna, geometria oraz siła pola ligandów są zagadnieniami odnoszącymi się głównie do struktury związków kompleksowych. Decydują one o ich reaktywności nie tylko w procesach katalitycznych, co zostało dokładnie wyjaśnione w rozdziale 1.

W kompleksach metali przejściowych elektrony zlokalizowane są na orbitalach d pochodzących od metalu oraz orbitalach ligandów donorowych. Ilość elektronów na orbitalach d decyduje o tym, czy ligand może się przyłączyć, a także o stabilności kompleksu oraz łatwości jego udziału w reakcjach [72]. Aby określić stabilność oraz reaktywność związków koordynacyjnych, stosuje się zasadę 18 elektronów. Zasada ta jest podobna do zasady oktetu elektronowego stosowanej w związkach organicznych. Opisuje ona, że gdy metal w związku kompleksowym osiąga konfigurację powłoki zewnętrznej, orbitale walencyjne zawierają łącznie 18 elektronów, tworząc zamknięty i bardzo stabilny związek [73]. Reguła 18 elektronów znajduje zastosowanie głównie do kompleksów metali przejściowych o niskich stopniach utlenienia i ligandach silnie stabilizujących, jednak nie stanowi uniwersalnego kryterium stabilności. Liczne związki koordynacyjne, szczególnie metali o wysokich stopniach utlenienia oraz z ligandami σ -donorowymi, mogą być trwałe mimo niespełnienia tej reguły.

Często jednak związki o niższej liczbie elektronów, ze względu na obecność wolnych orbitali, są mniej stabilne i bardziej podatne na udział w reakcjach. Ze względu na różnice w stabilności związków możemy wyróżnić:

- ❖ Związki labilne – kompleksy, które szybko wymieniają ligandy, są bardzo reaktywne i mało stabilne, a ich struktura jest łatwa do modyfikacji [74]
- ❖ Związki inertne – kompleksy, w których reakcje podstawienia zachodzą powoli, elektrony blokują reorganizację struktury, są znacznie stabilniejsze, mało reaktywne [74]

Charakter labilny lub inertny kompleksów koordynacyjnych zależy przede wszystkim od konfiguracji elektronowej centrum metalicznego, geometrii kompleksu, stanu spinowego oraz siły pola ligandowego.

Podstawą reaktywności związków koordynacyjnych jest także teoria pola ligandów. Opisuje ona strukturę elektronową kompleksów koordynacyjnych, łącząc teorię pola krystalicznego z teorią orbitali molekularnych. Teoria ta wyjaśnia oddziaływania pomiędzy orbitalami metali oraz ligandów, określając stopień rozszczepienia orbitali d metalu [75–78]. Regulacja reaktywności odbywa się poprzez określanie stabilności stanu spinowego i dokładnej konfiguracji elektronowej związków koordynacyjnych [75,76]. Teoria pola ligandów umożliwia prognozowanie stabilności kompleksu oraz opis wpływu otoczenia ligandowego na ich reaktywność i właściwości katalityczne. Ligandy o słabej sile (Cl^- , H_2O) powodują małe rozszczepienie orbitali, tworząc kompleksy o wysokim spinie, które są niestabilne i wysoce reaktywne. Ligandy o silnym polu (CO , CN^-) powodują duże rozszczepienie orbitali, tworząc stabilne, obojętne kompleksy o niskim spinie i niskiej reaktywności [75,77,78].

Metoda ta opisuje również wpływ środowiska elektronowego oraz koordynacyjnego na strukturę katalizatora, co pozwala na projektowanie katalizatorów poprzez dostrajanie właściwości elektronowych oraz sterycznych. Efekty elektronowe są wynikiem transferu elektronów oraz wiązań kowalencyjnych pomiędzy ligandem a metalem. Pozwalają one na kontrolę nad strukturą molekularną, stabilnością oraz właściwościami spektralnymi kompleksów. Składowymi efektów elektronowych są efekt indukcyjny, wynikający z różnic elektroujemności i prowadzący do polaryzacji wiązań σ , oraz efekt mezomeryczny związany z delokalizacją elektronów w układach sprzężonych. Kluczową rolę odgrywa także oddziaływanie typu donor–akceptor, w którym ligandy mogą funkcjonować jako donory elektronów (σ -donory) lub akceptory (π -akceptory), co wpływa na charakter wiązania metal-ligand [77,79,80].

Oddziaływanie to pozwala na modulację gęstości elektronowej wokół centrum metalicznego, co wpływa na reaktywność związków koordynacyjnych i pozwala na ich

udział w procesach katalitycznych. Ligandy o silnych zdolnościach donorowych zwiększają gęstość elektronową centrum metalicznego, powodując zmniejszenie skłonności kompleksu do ataków nukleofilowych, a co za tym idzie, zmniejszając jego reaktywność. Ligandy obniżające gęstość (ligandy π -akceptorowe) zwiększają elektrofilowość centrum metalicznego, prowadząc do zwiększenia reaktywności wobec nukleofilów [77,79,80].

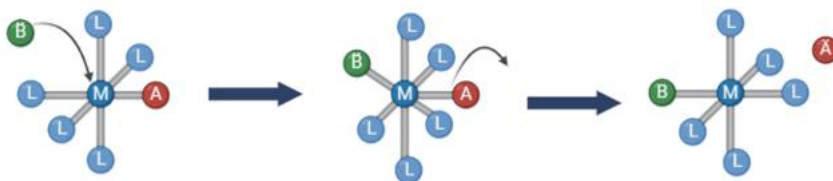
Struktura elektronowa centrum metalicznego oraz charakter ligandów mają także wpływ na właściwości redoks związków kompleksowych. Ligandy o silnym charakterze donorowym stabilizują wyższe stopnie utlenienia metalu, przesuwając potencjały redoks w kierunku bardziej ujemnych wartości, natomiast ligandy π -akceptorowe stabilizują niższe stopnie utlenienia poprzez efekty sprzężenia zwrotnego, co prowadzi do przesunięcia potencjałów w kierunku bardziej dodatnim [81–83].

Efekty steryczne opisują wpływ objętości przestrzennej zajmowanej przez atomy lub grupy atomów na dostępność przestrzeni w otoczeniu centrum aktywnego. Odnoszą się one do oddziaływania podstawników o różnym stopniu zatłoczenia sterycznego na właściwości fizykochemiczne oraz reaktywność związków kompleksowych [84]. Zbliżenie cząsteczek o dużej objętości może powodować ich nałożenie oraz powstanie przeszkody powodującej zmiany kształtu, energii oraz reaktywności kompleksów [85]. Powstała przeszkoda nazywana jest przeszkodą steryczną i zdefiniowana jest jako strata energii związana z zagęszczeniem niepołączonych ze sobą fragmentów cząsteczek [84,85]. W większości udokumentowanych przypadków ligandy zajmujące dużą przestrzeń powodują duże zagęszczenie wokół centrum metalicznego, utrudniając dostęp reagentów do centrum, co powoduje spowolnienie reakcji substytucji ligandów i mniejsza reaktywność związków koordynacyjnych. Ligandy o niewielkich rozmiarach zapewniają bardziej dostępne środowisko koordynacyjne, łatwą wymianę ligandów i poprawę reaktywności związków [85–87].

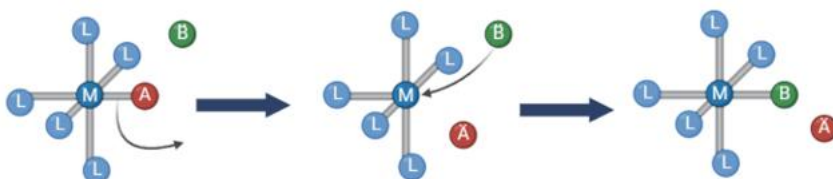
Istotny jest również sposób koordynacji ligandów do centrum aktywnego. Ligandy chelatujące tworzą pierścienie z jonem centralnym, powodując znaczne zwiększenie stabilności związków i jednocześnie obniżając ich reaktywność [88–90].

Znaczący wpływ na reaktywność związków kompleksowych ma także mechanizm reakcji podstawienia ligandów (**Rys. 9**) [91,92].

MECHANIZM ASOCJACYJNY



MECHANIZM DYSOCJACYJNY



Rys. 9 Mechanizmy reakcji podstawienia ligandów.

Rodzaj mechanizmu, z jakim ligand będzie ulegał substytucji, zależy od geometrii przestrzennej, ładunku metalu centralnego, przeszkody sterycznej oraz siły pola ligandów [91,92]. Kompleksy o mało skomplikowanej strukturze, np. kompleksy kwadratowo-płaskie, ze względu na wolne miejsca koordynacyjne powyżej i poniżej płaszczyzny ulegają substytucji asocjacyjnej. Związki kompleksowe o geometrii oktaedrycznej preferują mechanizm dysocjacji, co spowodowane jest unikaniem powstania produktów pośrednich o liczbie koordynacyjnej 7 [78–80]. Wzrost ładunku w centrum metalicznym powoduje spowolnienie tempa substytucji dysocjacyjnej ze względu na wzmocnienie wiązania metal-ligand. Natomiast w kompleksach o dużej gęstości przestrzennej wzrasta szybkość tego rodzaju substytucji, ponieważ ligand odłączany jest od centrum w celu zmniejszenia gęstości [91–93]. Ligandy o silnym oddziaływaniu pola, ze względu na dużą stabilność, wykazują mniejszą reaktywność w reakcji substytucji. Rodzaj mechanizmu, z jakim zachodzi reakcja,

determinuje jej najwolniejszy etap, co umożliwia określenie szybkości reakcji, a także wiążącej się z tym reaktywności związku [91–93].

2.3 Zależność: struktura – właściwości – aktywność katalityczna

Aby móc zakwalifikować związek kompleksowy jako w pełni funkcjonalny katalizator, oprócz wysokiej reaktywności musi spełniać on trzy kluczowe wymagania niezbędne w procesach katalitycznych: wysoka selektywność, wysoka stabilność oraz dobra aktywność katalityczna [69]. Osiągnięcie wysokiej funkcjonalności katalizatorów wiąże się z modulacją struktury oraz właściwości fizycznych i chemicznych związków kompleksowych, aby doprowadzić do odpowiedniej równowagi pomiędzy nimi [94]. Optymalizacja aktywności katalitycznej, którą można łatwo regulować poprzez modyfikacje wzajemnych oddziaływań pomiędzy centrum metalicznym a ligandami, jest najlepszym narzędziem prowadzącym do osiągnięcia katalizatorów o cechach dostosowanych do potrzeb procesu, w którym biorą udział [65].

Najprostszym sposobem na optymalizację aktywności katalitycznej związku koordynacyjnego pełniącego rolę katalizatora jest modyfikacja liganda. Zmieniając rozmiar, kształt, miejsce koordynacji lub właściwości elektronowe i steryczne liganda, można znacząco wpłynąć na zachowanie układu katalitycznego [69]. Odpowiedni dobór oraz precyzyjne dostrojenie ligandów umożliwiają otrzymanie katalizatorów o właściwościach dopasowanych do specyfiki danego procesu oraz pożądanych produktów końcowych. W zależności od wymagań procesu katalitycznego możliwe jest kształtowanie relacji między aktywnością, wydajnością i selektywnością układu [65].

Modyfikacje strukturalne ligandów, wpływające na zmiany w aktywności katalitycznej w nowoczesnej chemii, w największym stopniu opierają się na modyfikacjach ich właściwości elektronowych oraz sterycznych. Dodawanie lub usuwanie podstawników o różnych właściwościach donorowo-akceptorowych oraz różnej gęstości przestrzennej może doprowadzić do pełnej zmiany właściwości badanego układu [95].

Przykładem, który doskonale ilustruje wpływ różnic we właściwościach elektronowych i sterycznych na aktywność katalityczną, są badania nad polimeryzacją oraz oligomeryzacją olefin z wykorzystaniem katalizatorów α -diiminowych.

Grupa naukowa Chen i in. (2020) [96] opisała syntezę serii α -diiminowych katalizatorów niklowych oraz palladowych zawierających grupy benzhydrylowe z dodatkowymi podstawnikami metoksyłowymi oraz fluorowymi. Obecność podstawników *metoksy*/fluorowych znacząco zmienia właściwości elektronowe ligandów. Ponadto grupy metoksyłowe mogą oddziaływać z grupami benzhydryłowymi, skutecznie zwiększając objętość steryczną wokół centrum metalowego. Zsyntetyzowane związki zastosowano w polimeryzacji i kopolimeryzacji etylenu. W porównaniu z opisanymi wcześniej kompleksami metali bez dodatkowych grup metoksy/fluorowych, nowo opisane katalizatory niklu i palladu wykazały jednoczesny wzrost aktywności katalitycznej, masy cząsteczkowej polimeru i temperatury topnienia polimeru wraz ze znacznym zmniejszeniem gęstości rozgałęzień polimeru w homopolimeryzacji etylenu [96].

Wpływ efektów sterycznych na aktywność badała grupa naukowa Dai i in. (2019) [97]. Przedstawiła ona badania, w których opisano syntezę i charakterystykę katalizatorów niklowych z ligandami α -diiminowymi zawierającymi grupę diarylometylową o różnej przeszkodzie sterycznej. Układy katalityczne wykorzystane zostały w procesie polimeryzacji etylenu, podczas której autorzy zaobserwowali widoczny spadek aktywności katalitycznej spowodowany wzrostem przeszkody sterycznej dla pięciu badanych kompleksów. Spadek aktywności spowodowany był utrudnionym dostępem monomeru do centrum aktywnego, podczas etapu determinującego szybkość procesu [97].

Ta sama grupa naukowa Dai i in. (2024) [98] zsyntetyzowała oraz dokładnie scharakteryzowała serię o-arylohalogenowanych ligandów α -diiminowych zawierających podstawniki dibenzohydrylu oraz odpowiadające im katalizatory niklu(II). Katalizatory wykazały wysoką aktywność w procesie polimeryzacji etylenu. Zaobserwowano, że podczas prowadzenia badań, wraz ze wzrostem temperatury jeden

z katalizatorów wykazywał stopniowy wzrost aktywności katalitycznej, co wskazuje na jego wysoką stabilność termiczną połączoną z większą przestrzenią zajmowaną przez atomy bromu obecne w jego strukturze. W badaniu tym stwierdzono, że zmiany aktywności pochodzą z połączonego oddziaływania pomiędzy stabilnością termiczną i aktywnością katalityczną. Ponadto porównując uzyskane wartości aktywności z wartościami uzyskanymi dla niklowych katalizatorów α -diiminowych o porównywalnym stopniu zatłoczenia sterycznego, opisane katalizatory wykazywały wyższą aktywność polimeryzacyjną [98]. Odkrycie to może wynikać ze skumulowanego wpływu zarówno efektów sterycznych, jak i elektronowych.

Opisane przykłady jednoznacznie pokazują, że modyfikacja struktury katalizatora w wyniku dostrajania właściwości elektronowych i sterycznych jest skuteczną metodą optymalizacji aktywności katalitycznej. Należy jednak pamiętać, że wzrost aktywności katalitycznej nie zawsze wiąże się z lepszą funkcjonalnością katalizatora.

2.4 Najnowsze strategie projektowania katalizatorów metalicznych

Dostępność funkcjonalnych katalizatorów ma ogromne znaczenie w rozwoju procesów katalitycznych. Pogłębione zrozumienie wpływu struktury oraz właściwości układów katalitycznych na efektywność prowadzonych procesów przyczynia się do postępu w zakresie racjonalnego projektowania katalizatorów. Najnowsze strategie projektowania systemów katalitycznych, opierają się na maksymalizacji ich efektywności, z jednoczesnym zachowaniem potrzeb nowoczesnego świata takich jak niski koszt i niewielki wpływ na środowisko [99].

Analiza mechanizmu reakcji jest jedną ze strategii pozwalających na precyzyjne dostosowanie katalizatora do wymogów konkretnej reakcji. Odnalezienie etapu ograniczającego szybkość umożliwia zaprojektowanie układów katalitycznych obniżających energię aktywacji oraz stabilizujących kluczowe stany przejściowe. Doskonałym przykładem opisującym rolę analizy mechanizmu w projektowaniu katalizatorów jest reakcja metatezy olefin z wykorzystaniem katalizatorów Grubbsa II

generacji. W badaniach przeprowadzonych przez Chauvina, Grubbsa oraz Schrocka opracowano katalizatory metali przejściowych grup 4d i 5d, zawierające wiązania metal–alkiliden zmniejszające energię aktywacji poprzez udział orbitalu metalowego w reakcji. Pozwoliło to na wyjaśnienie dokładnego mechanizmu metatezy olefin, a także doprowadziło do odkrycia szeregu nowych katalizatorów dostosowanych precyzyjnie do potrzeb reakcji [100,101].

Kolejnym przykładem zwiększającym efektywność katalizatorów jest zastosowanie inżynierii powierzchni oraz nanostruktur. Materiały o małych rozmiarach wykazują wyjątkowe właściwości chemiczne, fizyczne, elektryczne i mechaniczne oraz doskonałą możliwość ich dostrojenia [102]. Katalizatory o nanostrukturach pozwalają na zwiększenie powierzchni właściwej, kontrolę kształtu i wielkości cząstek, a także na tworzenie specyficznych miejsc aktywnych [102]. W pracy E. David oraz J. Kopac (2022) [103] zastosowano nanostruktury na bazie zeolitu, tlenku wapnia oraz cząstek cynku w procesie pirolizy katalitycznej odpadów z biomasy. Otrzymane nanokompozyty charakteryzują się dobrą stabilnością, a także prowadzą do uzyskania produktu końcowego o właściwościach lepszych niż produkty otrzymywane z wykorzystaniem dotychczas stosowanych katalizatorów [103]. Zastosowanie materiałów o małych rozmiarach często wiąże się również z poprawą aktywności oraz selektywności. Grupa naukowa z Tunghai University (2019) [104] zsyntetyzowana sferyczne cząstki krzemionki o małej średnicy z popiołu z łusek ryżowych i wykorzystała je jako nośnik dla dwóch mostkowanych kompleksów cyrkonocenowych, które zostały użyte w polimeryzacji propylenu. W optymalnej temperaturze polimeryzacji, nowo otrzymany katalizator wykazywał wyższą aktywność polimeryzacyjną niż komercyjny katalizator i wytwarzał cząstki polipropylenu o jednolitej wielkości i kształcie, co jest korzystne dla jego dalszego zastosowania [104].

Strategią, która poniekąd łączy się z wykorzystaniem nanostruktur, jest strategia heterogenizacji katalizatorów homogenicznych. Osadzenie układów katalitycznych na nośnikach pozwala na połączenie wysokiej wydajności, selektywności i aktywności katalizatorów homogenicznych z łatwością w izolacji produktu i

możliwością recyklingu pochodzącą z katalizatorów heterogenicznych [105–107]. Połączenie z nośnikiem pozytywnie wpływa na wydajność katalizatora nie tylko poprzez selektywną absorpcję i transport reagentów lub produktów, ale również wpływa na aktywność katalityczną poprzez efekty elektronowe i steryczne [105–107]. Strategię heterogenizacji polegającą na kotwiczeniu jonowym katalizatorów na bazie metali przejściowych przedstawiła grupa Chen i in. (2022) [108]. Wprowadzenie znacznika jonowego umożliwiło heterogenizację kompleksów niklu i tytanu na nośnikach stałych. Nowo powstałe katalizatory wykazały znacznie lepszą aktywność i stabilność oraz prowadziły do powstania polimerów o wyższej masie cząsteczkowej w porównaniu z ich odpowiednikami bez nośnika w procesie oligomeryzacji etylenu [108]. Opisywana strategia umożliwia tworzenie silnych oddziaływań między katalizatorem a nośnikiem, a także ma zastosowanie w różnych układach. W metodzie heterogenizacji kluczowe jest także umożliwienie wielokrotnego wykorzystania tego samego katalizatora. W pracy Hellman i in. (2023) [109] przeprowadzono heterogenizację rutenowych katalizatorów molekularnych, które są wykorzystywane w procesie dehydrogenowania glikolu etylowego. Opisywane katalizatory zachowują aktywność katalityczną porównywalną do ich homogenicznych odpowiedników, a heterogenizacja pozwoliła na zachowanie stabilnej aktywności przez pięć kolejnych cykli [109].

W projektowaniu nowoczesnych katalizatorów rosnącą rolę odgrywają metody wspomagane komputerowo, które w porównaniu z podejściami tradycyjnymi umożliwiają efektywne rozwiązywanie złożonych problemów związanych z projektowaniem struktury, oraz optymalizacją syntezy [110]. Wykorzystanie uczenia maszynowego pozwala na identyfikację deskryptorów, analizę dużych zbiorów danych oraz dokładne modelowanie powierzchni energii potencjalnej [111]. Zastosowanie map sterycznych, szczególnie w połączeniu z obliczeniami DFT, umożliwia szybkie badanie modyfikacji strukturalnych i przyspiesza projektowanie katalizatorów o pożądanych właściwościach [110]. Grupa naukowa Yang i in. (2025) [112] wykorzystała teorię funkcjonału gęstości (DFT) oraz trójwymiarowe grafowe sieci neuronowe (3D

GNN) w celu zbadania wpływu struktur ligandów na selektywność oligomeryzacji etylenu. Analiza statystyczna wyników zapewniła pełny opis i zrozumienie wpływu różnic w strukturze ligandów na selektywność etylenu. Badanie dostarczyło niezbędnych informacji, pozwalających na syntezę katalizatorów precyzyjnie dopasowanych do selektywnej oligomeryzacji etylenu [112]. Pozyskanie takiej ilości informacji w sposób eksperymentalny nie jest możliwe. Projektowanie wspomagane komputerowo nie tylko dostarcza niezbędnych informacji, wykorzystywanych w syntezie i projektowaniu nowych katalizatorów, ale także może być wsparciem dla każdej z wcześniej opisanych strategii.

Wzrost zainteresowania koncepcją zielonej chemii przyczynił się do rozwoju tzw. „zielonych katalizatorów”. Pozwalają one na poprawę wydajności reakcji, redukcję zużycia energii oraz ograniczenie powstawania produktów ubocznych, w wyniku optymalizacji warunków reakcji oraz zastosowaniu technologii recyklingu i regeneracji katalizatora [113]. Dzięki wydajnym centrom aktywnym i regulowanym ścieżką reakcji, ekologiczne układy katalityczne prowadzą do osiągnięcia wysokiej wydajności w łagodnych warunkach [113]. Przykładowo, zastosowanie szkieletów metaloorganicznych (MOF) w procesie selektywnego uwodornienia olefin, nie tylko znacznie poprawia selektywność produktów głównych, ale także ogranicza powstawanie niepotrzebnych produktów ubocznych, zwiększając w ten sposób ogólną wydajność [113,114]. Ponadto dzięki swojej porowatej strukturze i regulowanym rozmiarom porów MOF mogą selektywnie adsorbować określone cząsteczki reagentów, unikając w ten sposób niepotrzebnych reakcji ubocznych [113,114]. Zielone katalizatory zmniejszają energię aktywacji reakcji, umożliwiając przebieg reakcji chemicznych w temperaturze pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym, co znacznie zmniejsza zużycie energii [113,115].

3. Procesy oligomeryzacji w obecności katalizatorów opartych na metalach bloku d

3.1 Oligomeryzacja olefin

3.1.1 Znaczenie katalizatorów metali przejściowych w procesie oligomeryzacji olefin

Synteza oligomerów i polimerów olefinowych należy do najbardziej dynamicznie rozwijających się obszarów chemii katalitycznej i posiada duże znaczenie zarówno przemysłowe, jak i laboratoryjne. Zaletą tego procesu jest efektywne przekształcanie lekkich węglowodorów w produkty o wysokiej wytrzymałości, rozciągliwości oraz odporności na ścieranie, co sprawia, że są one szczególnie wartościowe w chemii polimerów [116,117]. Oligomery olefinowe wykorzystywane są zwłaszcza w produkcji paliw, chemikaliów oraz olejów syntetycznych. Głównym impulsem do rozwoju tego procesu jest opracowanie wysokowydajnych katalizatorów [118,119].

Podstawą tego rozwoju są układy katalityczne bazujące na metalach przejściowych. Najdokładniej przebadane i opisane są klasyczne systemy takie jak katalizatory Zieglera-Natta [120], układy niklu i palladu z ligandami α -diiminowymi [121] czy kompleksy Brookharta [122], które odkryte zostały już wiele lat temu. Aktualnie literatura oferuje obszerne przeglądy naukowe, opisujące coraz nowsze doniesienia, dotyczące bardziej innowacyjnych związków koordynacyjnych o zróżnicowanych i dopracowanych strukturach, pełniących rolę katalizatorów w oligomeryzacji olefin.

Zastosowanie kompleksów metali przejściowych w procesach oligomeryzacji olefin, determinuje kinetykę reakcji, selektywność oraz wpływa na ich przebieg mechanistyczny [123]. Zdolność tworzenia aktywnych gatunków z olefinami, umożliwia kontrolowaną aktywację wiązania podwójnego oraz stabilizację pośrednich form reaktywnych, co sprzyja wydłużaniu łańcucha węglowego [119].

Mechanizm działania tych układów został szczegółowo zbadany, co pozwala na syntezę szerokiej gamy materiałów polimerowych.

Proces oligomeryzacji wykazuje liczne podobieństwa do polimeryzacji, zwłaszcza w zakresie znaczenia przemysłowego oraz zalet związanych z wytwarzaniem produktów olefinowych. Polimery i oligomery olefinowe różnią się jednak od siebie pod względem właściwości fizykochemicznych oraz mechanicznych. W konsekwencji, katalizatory stosowane w procesach oligomeryzacji i polimeryzacji, mimo licznych cech wspólnych, wykazują odmienne wymagania. Aby uzyskać krótkie łańcuchy, systemy katalityczne stosowane w oligomeryzacji powinny ulegać szybkim reakcjom terminacji, skutkując niską masą cząsteczkową. Ponadto katalizatory te powinny charakteryzować się zdolnością do osiągania wysokiego stopnia konwersji oraz wysoką selektywnością [28,123,124].

Obecnie rozwój katalizatorów metali przejściowych w procesach oligomeryzacji koncentruje się głównie na poprawie właściwości powstających produktów oraz ich optymalizacji. Do kluczowych zadań należy kontrola taktyczności, poprawa stabilności termicznej i oksydacyjnej, poprawa lepkości w szerokim zakresie temperatur, a także osiągnięcie temperatur krzepnięcia przewyższających parametry dostępnych na rynku produktów [125]. Istotnym kierunkiem badań pozostaje również projektowanie nowych struktur katalitycznych umożliwiających uzyskanie pożądanych właściwości produktów.

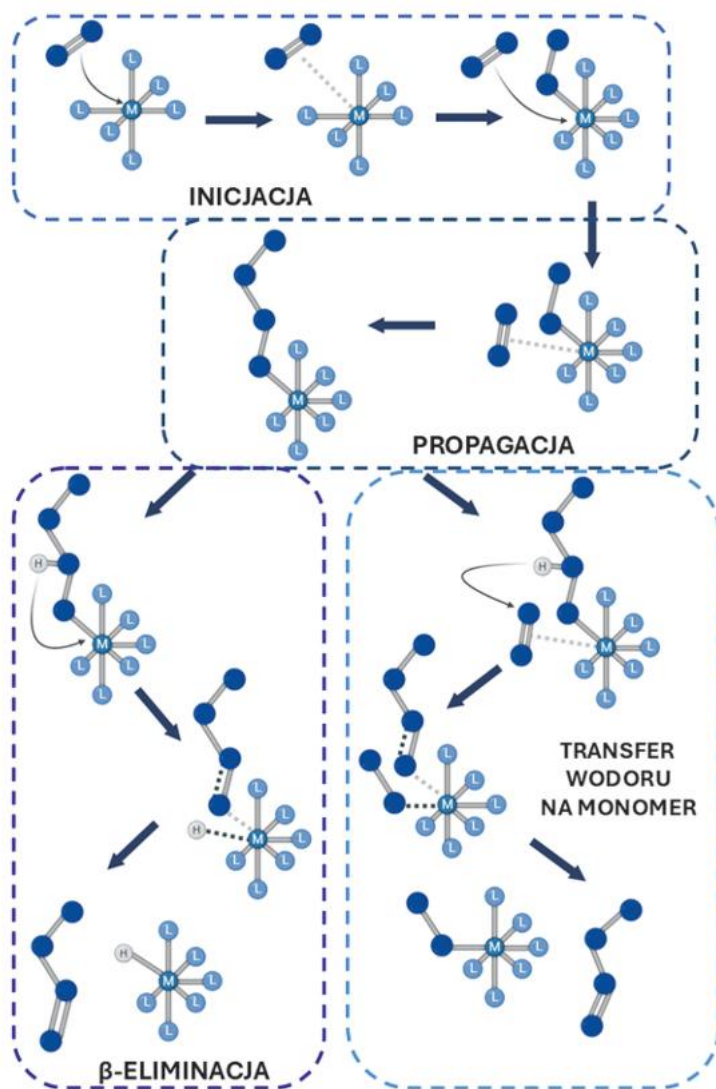
Dominującym podejściem w projektowaniu katalizatorów do oligomeryzacji olefin pozostaje wspomniana już wcześniej metoda „prób i błędów” [126]. Pozostałe podejścia opierają się na dostosowaniu aktywności katalitycznej oraz wydajności katalizatora, a także na przewyżnianiu wad dotychczas stosowanych katalizatorów. Dokładny opis strategii projektowania katalizatorów został przedstawiony w sekcji 2.4. Stały rozwój procesu oligomeryzacji olefin doprowadził do powstania szerokiej gamy katalizatorów opartych na związkach koordynacyjnych metali bloku d, które wykazują wysoką stabilność zarówno w procesach oligomeryzacji, jak i polimeryzacji olefin. Nowoczesne układy katalityczne stosowane w tym procesie nie tylko są bardziej

selektywne i stabilne, ale także pozwalają na regulację długości łańcucha, stopnia rozgałęzienia oraz innych właściwości powstających oligomerów [127–129], zapewniając jednocześnie wysoką aktywność katalityczną, a także rozszerzenie ich potencjału w zastosowaniach przemysłowych.

3.1.2 Mechanizmy oligomeryzacji koordynacyjnej z udziałem związków kompleksowych

Mechanizm reakcji jest kluczowym elementem procesu oligomeryzacji olefin z wykorzystaniem katalizatorów metali przejściowych bloku d. Jego dokładne zrozumienie pozwala na kontrolę nad strukturą powstającego łańcucha oraz właściwościami produktów końcowych.

Najważniejszym czynnikiem w tym procesie jest centrum metaliczne, które bierze bezpośredni udział w wydłużaniu łańcuchów oligomerów oraz pozwala na precyzyjne ustawienie monomerów podczas trwania reakcji [130]. Mechanizm, z jakim zachodzi proces oligomeryzacji olefin, nazywany jest koordynacyjno-insercyjnym i przebiega w kilku etapach (**Rys. 10**).



Rys. 10 Schemat mechanizmu koordynacyjno-insercyjnego oligomeryzacji olefin.

W pierwszym etapie monomer olefinowy przyłącza się do centrum metalicznego katalizatora, działając jako akceptor elektronów z wiązania węgiel–węgiel. Następnie następuje insercja monomeru do wiązania węgiel–metal, co prowadzi do powstania centrum aktywnego z wydłużonym łańcuchem. Na etapie propagacji kolejne cząsteczki monomeru koordynują do centrum metalicznego, ulegając następnie

insercji i powodując wzrost długości łańcucha. Na etapie terminacji, czyli zakończenia wzrostu łańcucha, oligomer odłącza się od metalu przez β -eliminację wodoru lub transfer łańcucha na monomer [126,130–132].

Mechanizm ten został zaproponowany przez Cossee-Arlmana, który opracował go w kontekście katalizatorów Zieglera-Natta, stosowanych w polimeryzacji i oligomeryzacji węglowodorów nienasyconych [132]. Pomimo upływu kilkudziesięciu lat od jego opracowania, mechanizm ten pozostaje najbardziej aktualnym i powszechnie akceptowanym modelem opisującym działanie katalizatorów opartych na metalach przejściowych, zarówno w kontekście polimeryzacji, jak i oligomeryzacji olefin [126,130–132]. Jego podstawowe założenia stanowią punkt odniesienia dla współczesnych badań nad selektywnymi katalizatorami metali przejściowych i projektowaniem nowych układów katalitycznych.

Rodzaj reakcji terminacji decyduje o długości powstającego oligomeru. W procesie β -eliminacji, atom wodoru z β -pozycji łańcucha alkilowego zostaje przeniesiony na metal, co skutkuje uwolnieniem produktu z wiązaniem podwójnym na końcu i odtworzeniem wodorku metalu [133,134]. Terminacja przez transfer łańcucha na monomer polega na przeniesieniu wodoru z pozycji β rosnącego łańcucha bezpośrednio na skoordynowaną cząsteczkę monomeru, co prowadzi do powstania nowej grupy alkilowej na metalu i uwolnieniu oligomeru [135]. β -eliminacja jest dominującym sposobem terminacji

Równie istotnym czynnikiem, który nie bierze bezpośredniego udziału w reakcji oligomeryzacji, jest aktywator. Umożliwia on generowanie aktywnych gatunków katalitycznych, zdolnych do udziału w procesie oligomeryzacji i przyłączenia monomeru. Aktywator zapewnia także stabilność katalizatora oraz wpływa na profil kinetyczny oligomeryzacji. Ponadto wpływa na aktywność katalityczną, a także masę cząsteczkową i stereoregularność powstających produktów [136]. Funkcję aktywatorów najczęściej pełnią związki metaloorganiczne (np. MAO, Et_2AlCl , TMA).

W trakcie oligomeryzacji koordynacyjnej mogą występować również reakcje uboczne, obejmujące wewnątrzcząsteczkowe migracje, czyli tak zwany „*chain walking*”. Reakcja ta polega na przemieszczaniu się centrum aktywnego wzdłuż łańcucha polimerowego, co prowadzi do powstania rozgałęzień, ale nie kończy wzrostu łańcucha [137,138]. Wystąpienie tego zjawiska wpływa na topologię i architekturę oligomeru, co ma ogromny wpływ na jego właściwości fizyczne i mechaniczne [138,139]. W ostatnim czasie włożono ogromne wysiłki i osiągnięto znaczny postęp w kontroli nad tym procesem. Pozwala to na syntezę polimerów o zaplanowanych mikrostrukturach i właściwościach, a także umożliwia precyzyjną kontrolę masy cząsteczkowej i produkcję kopolimerów blokowych [139].

Główną zaletą mechanizmu koordynacyjno-insercyjnego jest zależność jego charakteru od struktury katalizatora [126]. Pozwala to na kontrolę wydajności i selektywności procesu, a także na kontrolowane wytwarzanie określonych oligomerów. Mechanizm ten zapewnia również precyzyjną kontrolę nad strukturą chemiczną łańcucha, w tym położeniem wiązań podwójnych i stopniem rozgałęzienia, co bezpośrednio wpływa na właściwości fizykochemiczne produktów [126]. Kolejnym atutem jest stabilność procesu i przewidywalność reakcji, wynikająca z koordynacyjnej roli metalu w centrum katalitycznym, który ogranicza powstawanie produktów ubocznych i umożliwia prowadzenie reakcji w umiarkowanych warunkach ciśnienia i temperatury [130]. Istotną cechą tego procesu jest również stereoregularność, pozwalająca na otrzymywanie polimerów i oligomerów o wysokiej stereospecyficzności [126,130].

3.1.3 Czynniki determinujące aktywność katalityczną

Przebieg mechanizmu procesu oligomeryzacji determinuje szybkość reakcji oraz w istotnym stopniu wpływa na aktywność katalityczną. Oprócz mechanizmu reakcji, aktywność katalityczna zależy również od struktury katalizatora (co zostało opisane w sekcji 2), a także od warunków prowadzenia procesu.

Wpływ parametrów procesu na aktywność katalityczną badała grupa Abdollahi i in. (2023) [140]. Przeprowadzone zostały badania, w których

przeanalizowano i oceniono wpływ parametrów polimeryzacji na powstawanie polietylenu z wykorzystaniem trójmetalowego tytanowego katalizatora Zieglera-Natty. Wykorzystano obliczenia teoretyczne do określenia optymalnych parametrów procesu polimeryzacji, a następnie przeprowadzono badania eksperymentalne w celu ich potwierdzenia. Wyniki wykazały, że aktywność katalizatora i wydajność polimeryzacji wzrastają wraz ze wzrostem ciśnienia polimeryzacji i stosunku aktywator-katalizator, natomiast wzrost temperatury polimeryzacji powoduje spadek obu wyżej wymienionych parametrów, co było zgodne z założeniami teoretycznymi [140].

Podobne zagadnienia analizowali Posada-Pérez i in. (2024) [141], stosując model matematyczny do analizy wpływu parametrów procesu (stężenia katalizatora, ilości aktywatora, stosunku ciśnień wodoru i etylenu oraz temperatury) na pozorne stałe szybkości w polimeryzacji etylenu oraz jego właściwości. Zwiększenie ilości aktywatora prowadziło do wzrostu szybkości polimeryzacji i propagacji, a także masy cząsteczkowej, wielkości cząstek i krystaliczności. Zmiany stężenia katalizatora wpływały na stałe szybkości, przy czym niższe jego stężenia sprzyjały wzrostowi masy cząsteczkowej polimeru. Wzrost stosunku ciśnienia wodoru do etylenu powodował spadek szybkości reakcji oraz obniżenie masy cząsteczkowej, temperatury topnienia i wielkości cząstek, co przy okazji potwierdza rolę wodoru jako czynnika przenoszącego łańcuch. Podwyższona temperatura zwiększała szybkość polimeryzacji i propagacji. Ogólnie, parametry intensyfikujące proces prowadziły do wzrostu szybkości propagacji, przy jednoczesnym obniżeniu krystaliczności polimeru [141].

Analiza opisanych badań wskazuje, że odpowiednio dobrane parametry determinują równowagę pomiędzy etapami inicjacji, propagacji i terminacji oraz prowadzą do uzyskania wysokiej aktywności katalitycznej. Zgodnie z ogólnymi zasadami kinetyki chemicznej wzrost temperatury, ciśnienia substratu (w przypadku reakcji prowadzonych w fazie gazowej), stężenia katalizatora oraz ilości aktywatora zazwyczaj sprzyja zwiększeniu szybkości reakcji i aktywności katalitycznej, jednak zależności te mają charakter nieliniowy. Oznacza to, że przekroczenie optymalnych wartości niektórych parametrów może prowadzić do obniżenia aktywności katalitycznej.

Zbyt wysokie temperatury mogą prowadzić do degradacji oraz późniejszej dezaktywacji katalizatora. Nadmierne ciśnienie może wywoływać niekorzystne efekty, takie jak nasycenie powierzchni katalizatora, ograniczenia dyfuzyjne lub zmiany mechanizmu reakcji. Zbyt wysokie stężenie katalizatora sprzyja występowaniu efektów ograniczających, takich jak agregacja, dezaktywacja oraz ograniczenia dyfuzyjne. W przypadku nadmiaru aktywatora mogą tworzyć się nieaktywne kompleksy typu katalizator-metal oraz zachodzić reakcje uboczne, takie jak przeniesienie łańcucha, a także dezaktywacja katalizatora [123,142].

W pracy Sun i in. (2021) [143] badano wpływ temperatury na aktywność katalityczną układów niklowych w procesie polimeryzacji etylenu. Reakcja prowadzona była w temperaturach od 20 do 50 °C, przy niezmiennych pozostałych parametrach. Katalizatory wykazywały aktywność katalityczną w każdej z badanych temperatur. Najwyższą wartość osiągnięto w temperaturze 30 °C, dalsze podwyższanie temperatury doprowadziło do spadku aktywności, co autorzy przypisują częściowej dezaktywacji cząsteczek aktywnych oraz zmniejszonej rozpuszczalności etylenu w toluenie [143].

Bardzo istotny jest także wpływ rodzaju rozpuszczalnika, który decyduje o rozpuszczalności zarówno katalizatora, jak i substratów. Lepsza rozpuszczalność przekłada się na wyższe stężenie substratu, a co za tym idzie, również na wyższą aktywność katalityczną. Zazwyczaj proces oligomeryzacji olefin prowadzony jest w rozpuszczalnikach niepolarnych, a nawet niewielkie ilości polarnych zanieczyszczeń mogą prowadzić do dezaktywacji katalizatora [144]. Rozpuszczalnik może także koordynować do metalu, co powoduje konkurencję o miejsce przy centrum metalicznym i również skutkuje obniżeniem aktywności. Ma on także wpływ na długość życia katalizatora poprzez stabilizację kompleksu metal-ligand, zapobieganie agregacji katalizatora, a także może powodować jego rozkład, skracając jego życie [144–146].

Należy jednak podkreślić, że każdy układ katalityczny charakteryzuje się odmiennymi właściwościami, a parametry procesu takie jak temperatura, ciśnienie

monomeru, stosunek molowy aktywatora do katalizatora oraz stężenie katalizatora, należy optymalizować oddzielnie dla każdego procesu. Odpowiedni dobór tych warunków w zależności od zastosowanego katalizatora jest kluczowy dla efektywnego przebiegu procesu oraz uzyskania produktów o pożądanej wydajności i właściwościach.

3.1.4 Rola struktury katalizatora w kształtowaniu właściwości powstających oligomerów

Mechanizm reakcji, warunki procesu oraz struktura katalizatora wpływają nie tylko na aktywność katalityczną, lecz także na właściwości powstających oligomerów, w tym masę cząsteczkową, topologię, selektywność i dyspersyjność.

Rodzaj metalu tworzącego centrum aktywne ma kluczowe znaczenie dla kontrolowania masy cząsteczkowej oraz topologii powstających oligomerów. Różnice w konfiguracji elektronowej oraz przyjmowanych stopniach utlenienia wpływają na szybkość przyłączania olefiny, a także decydują o długości łańcucha oraz stopniu rozgałęzienia [147,148].

Na przykład, katalizatory na bazie niklu i palladu prowadzą do powstania silnie rozgałęzionych łańcuchów o szerokim rozkładzie mas, ze względu na zdolność do migracji centrum aktywnego wzdłuż łańcucha węglowego. Badania opisujące to zjawisko zostały przedstawione przez Johnsona i Brookharta na początku lat 2000 [122]. Najnowsze badania donoszą, że optymalizacja niklowych oraz palladowych układów katalitycznych doprowadziła do możliwości prowadzenia oligomeryzacji ze zdolnością kontroli liczby rozgałęzień, topologii oraz dystrybucji rozgałęzień w powstających produktach [139], co pozwala na syntezę oligomerów o określonej masie cząsteczkowej, długości oraz dyspersyjności.

Z kolei katalizatory oparte na tytanie prowadzą najczęściej do uzyskania liniowych, nierozgałęzionych poliolefin o długich łańcuchach. Tytan w centrum koordynacyjnym zapewnia szybki wzrost łańcucha, mało reakcji terminacji i bardzo długie liniowe polimery [149]. Zostało to potwierdzone przez grupę naukową z Indii, która zsyntetyzowała liniowy polietylen o ultrawysokiej masie cząsteczkowej

wykorzystując tradycyjne katalizatory Zieglera-Natta (TiCl_4 osadzony na MgCl_2) [149]. Bardziej aktualne badania Li i in. (2025) [150] opisujące zastosowanie katalizatora Ti@COF , który doprowadził do syntezy liniowego polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej i niskim rozkładzie masy, ponownie potwierdzają to zjawisko [150].

Dodatkowo osadzenie katalizatorów na nośnikach zapewnia niejednorodność środowiska aktywnego poprzez różne typy centrów, agregację lub izolację jonów metalu, prowadząc do powstania wielu równoległych ścieżek wzrostu łańcucha, i skutkując znacznym poszerzeniem polidispersyjności powstających produktów. Zjawisko to zostało opisane w pracach dotyczących heterogenizacji katalizatorów niklowych oraz żelazowych [108,151].

Ligandy o zaplanowanej strukturze otaczające centrum aktywne także pozwalają na regulację właściwości powstających oligomerów. Podobnie jak w przypadku aktywności katalitycznej, największe znaczenie mają efekty elektronowe i steryczne.

Zwiększenie gęstości elektronowej ligandów powoduje stabilizację produktów przejściowych, a co za tym idzie, powstawanie dłuższych, bardziej stabilnych i liniowych łańcuchów [152]. Zostało to potwierdzone przez badania przeprowadzone przez Guan i in. [153,154], którzy wykazali, że katalizatory α -diiminowe palladu(II) z dodatkowymi podstawnikami donorowymi powodują wzrost masy cząsteczkowej polimeru oraz bardziej liniową topologię w polimeryzacji etylenu [153,154]. Natomiast zastosowanie ligandów o silniejszych właściwościach akceptorowych przyspiesza β -eliminację, powodując powstawanie krótszych oligomerów [152,155]. Badania określające wpływ gęstości elektronowej podstawników na właściwości powstających oligomerów zostały przeprowadzone także przez Jian i in. (2020) [155]. Opracowali oni α -diiminowe katalizatory niklowe z grupami elektronodonorowymi oraz elektronoakceptorowymi, które wykorzystali w polimeryzacji etylenu. Najważniejsze dane eksperymentalne pokazują, że elektronoakceptorowa grupa $-\text{Cl}$ preferuje wyższą gęstość rozgałęzień, natomiast elektronodonorowa grupa $-\text{Me}$ zapewnia wyższą masę cząsteczkową [155].

Właściwości elektronowe wpływają także na stabilność produktów pośrednich i preferencje określonych ścieżek reakcji, determinując stabilność powstających produktów [156]. Przykładowo, w przypadku katalizatorów chromowych typu PNP zmiana donorowości ligandu prowadzi do selektywnego powstawania różnych oligomerów etylenu poprzez stabilizację odpowiednich metalacykli [156].

Natomiast większe obciążenie steryczne podstawników prowadzi do wyższych mas cząsteczkowych i niższych gęstości rozgałęzień [97,157]. Spowodowane jest to zwiększeniem przeszkody sterycznej centrum metalicznego, co utrudnia występowanie reakcji transferu łańcucha. Teorię tę potwierdzają badania przeprowadzone przez Le Chen i in. (2018) [157]. Opracowali oni kompleksy niklu(II) z ligandami α -diiminowymi o podstawniku naftylenowym i systematycznie zmieniającej się steryce ligandów, które zastosowali jako katalizatory w polimeryzacji wyższych α -olefin. Wyniki pokazują, że wprowadzenie podstawnika o dużej objętości sterycznej doprowadziło do polimerów o najwyższej masie cząsteczkowej [157]. Gęstość rozgałęzień również może być kontrolowana przez efekty steryczne, w publikacji Alsaygh (2013) [158], opisano, że układy zawierające małe podstawniki aryłowe prowadzą do powstawania oligomerów o niskiej masie cząsteczkowej, podczas gdy duże podstawniki aryłowe dają polietylen o wysokiej masie cząsteczkowej [158]. Ograniczenie dostępności substratu do centrum aktywnego przez efekty steryczne wpływa również na selektywność oraz polidispersyjność powstających produktów.

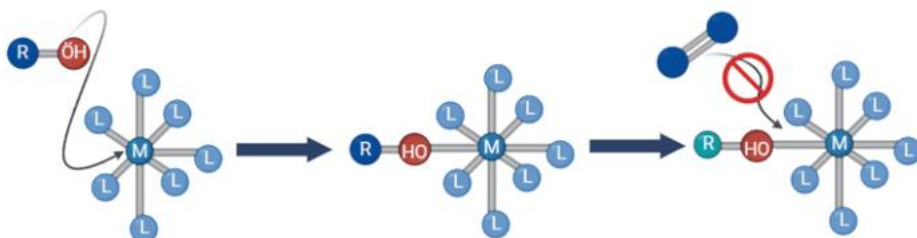
Selektywność powstających produktów jest także regulowana poprzez geometrię centrum metalicznego, która kontroluje orientację, z jaką olefina ulega insercji, kontrolując tym samym regioselektywność powstających oligomerów [159]. Badania Gunasekara i in. (2017) [159] zaprezentowały, że odpowiednio zaprojektowane ligandy aminofenolanowe wymuszają orientację substratu, prowadząc do wysokiej selektywności jednego izomeru [159].

3.1.5 Oligomeryzacja sfunkcjonalizowanych olefin oraz związane z nią wyzwania

Możliwość dostosowania właściwości otrzymywanych oligomerów olefinowych poprzez modyfikację struktury katalizatora znacząco zwiększa ich potencjał aplikacyjny. Istotnym ograniczeniem ich zastosowań jest jednak brak grup polarnych w strukturze. Stanowi to poważną barierę w wykorzystaniu olefin w obszarach, w których kluczowe znaczenie mają adhezja, zwilżalność lub kompatybilność z innymi polimerami [126]. Rozwiązaniem tego problemu jest proces funkcjonalizacji olefin, który polega na wprowadzeniu do ich struktury grup polarnych. Zastosowanie olefin z wprowadzonymi grupami polarnymi w procesie oligomeryzacji, znacznie rozszerza ich zastosowanie i pozwala na udział w procesach, do których wcześniej nie miały dostępu [126,160].

Obecność grup polarnych w oligomeryzacji olefin może jednak znacznie zmniejszyć aktywność katalizatora oraz masę cząsteczkową powstającego oligomeru, a ostatecznie doprowadzić do całkowitej dezaktywacji katalizatora [161]. W konsekwencji monomery zawierające grupy polarne są znacznie trudniejsze do bezpośredniej oligomeryzacji, co stanowi poważne wyzwanie.

W przypadku oligomeryzacji sfunkcjonalizowanych olefin, zmniejszenie aktywności katalitycznej lub dezaktywacja katalizatora może nastąpić w wyniku zatrucia centrum metalicznego poprzez wiązanie z grupą funkcyjną. W tym wypadku heteroatom grupy polarnej trwale koordynuje do centrum aktywnego metalu, blokując wolne miejsce koordynacyjne do przyłączenia olefiny (**Rys. 11**) [126,160,161].



Rys. 11 Mechanizm dezaktywacji katalizatora w wyniku zatrucia centrum aktywnego.

Zaproponowano kilka strategii mających na celu zapobieganie dezaktywacji systemów katalitycznych. Najprostszą metodą jest projektowanie katalizatorów o strukturach utrudniających dezaktywację, np. poprzez wprowadzenie ligandów zwiększających przeszkodę steryczną lub włączenie do struktury grup odciągających elektrony w celu osłabienia efektów oddawania elektronów przez heteroatom. Ligandy o dużej przeszkodzie sterycznej ograniczają dostęp grupy polarnej do centrum metalicznego, umożliwiając syntezę monomerów polarnych [162,163].

Innym obiecującym podejściem jest stosowanie katalizatorów, które z natury są odporne na grupy polarne [161,164,165]. Na przykład katalizatory niklowe i palladowe z ligandami α -diiminowymi, charakteryzujące się stosunkowo niską oksofilowością, co ogranicza ich wrażliwość na związki zawierające heteroatomy. Dzięki temu zachowują one wysoką aktywność katalityczną nawet w obecności grup polarnych, co czyni je szczególnie atrakcyjnymi w procesach oligomeryzacji [164].

Interesującym sposobem jest również wykorzystanie koordynacji pomiędzy heteroatomami grup polarnych a centrum metalowym, która może stabilizować centrum metalowe i nie utrudniać insercji olefiny. Zjawisko to nazywane jest strategią wspomaganą przez heteroatomy i zostało z powodzeniem zademonstrowane w układach katalitycznych opartych na skandzie [161,166,167].

Kolejnym sposobem jest stosowanie kokatalizatorów, które wiążą grupę polarną zanim dotrze do metalu. Odczynniki takie jak metyloaluminoksan (MAO) oraz inne związki alkiloglinu skutecznie wychwytyją heteroatomy poprzez oddziaływania kwasowo-zasadowe typu Lewisa, chroniąc centrum metalowe przed dezaktywacją [164]. Grupa naukowa Shiono i in. (2024) [168] przedstawiła badanie, w którym przeprowadzono efektywną kopolimeryzację etylenu z 1,1-disubstytuowanymi olefinami polarnymi z zastosowaniem katalizatora opartego na metalach przejściowych aktywowanego modyfikowanym metyloaluminoksanem (MMAO). Reakcja przebiegała w temperaturze pokojowej bez zwiększania ciśnienia etylenu, a w jej wyniku uzyskano sfunkcjonalizowany polietylen o dużej masie cząsteczkowej [168].

Wykorzystanie efektu „maskowania” grup funkcyjnych jest kolejną strategią ograniczającą dezaktywację katalizatorów. Przykład wykorzystania tej strategii opisali Zhang i Jian (2022) [169] wprowadzając nadmiar nitrylu do katalizowanej kompleksem palladu(II) kopolimeryzacji etylenu z olefinami polarnymi. Dodatek nitrylu jako ligandu donorowego prowadzi do konkurencyjnej koordynacji do centrum Pd(II), co ogranicza tworzenie trwałych kompleksów metal-heteroatom i zapobiega dezaktywacji katalizatora, umożliwiając efektywną kopolimeryzację etylenu z monomerami polarnymi [169].

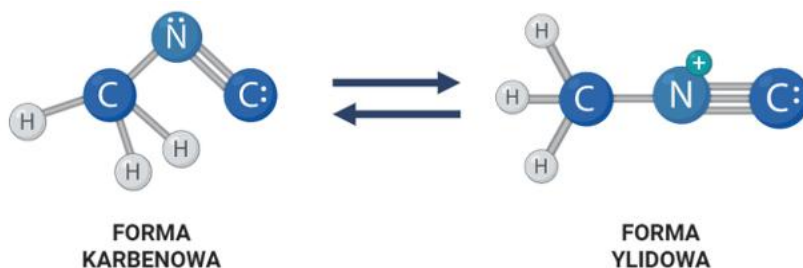
Dużym ograniczeniem w syntezie sfunkcjonalizowanych olefin jest także skłonność do łatwo zachodzących reakcji eliminacji. Koordynacja grup funkcyjnych powoduje obniżenie energii orbitalu, ułatwia oderwanie wodoru, przyspiesza etap β -eliminacji oraz powoduje zakończenie wzrostu łańcucha [126]. Zastosowanie wysokiego ciśnienia etylenu stanowi skuteczną strategię ograniczania procesów β -eliminacji w katalitycznej kopolimeryzacji olefin. W układach katalizowanych przez kompleksy Ni(II) lub Pd(II) wykazano, że wzrost ciśnienia etylenu zwiększa częstość koordynacji monomeru i migracyjnej insercji, konkurując skutecznie z β -H-eliminacją, która stanowi główny kanał dezaktywacji lub przerywania wzrostu łańcucha [126]. W rezultacie wysokie ciśnienie wspomaga propagację łańcucha również w obecności monomerów polarnych, w których przypadku preferowana jest β -eliminacja.

3.2. Oligomeryzacja izocyjanków

3.2.1 Budowa i właściwości elektronowe izocyjanków

Izocyjanki są również znane pod dawniej stosowaną nazwą izonitryle. Występujące w ich strukturze wiązanie potrójne pomiędzy węglem a azotem zapewnia im wysoką reaktywność [170–172]. Ponadto atom węgla występujący w ich strukturze jest formalnie dwuwartościowy, co umożliwia ich udział w wielu reakcjach organicznych [170–172].

Izocyjanki są pod pewnymi względami podobne do nitryli. Główna różnica wynika z obecności wolnej pary na węglu grupy izocyjankowej, której nitryle nie posiadają. Obecność tej pary odpowiada za ich silne właściwości koordynacyjne [173,174]. Najważniejsza jest jednak różnica w grupie donorowej. W izocyjankach grupą donorową jest R-NC, natomiast w nitrylach R-C≡N, co powoduje istotne zmiany w ich reaktywności, właściwościach, a przede wszystkim w ich toksyczności [175,176]. Wiązanie pomiędzy węglem i azotem w izocyjankach jest krótkie i wynosi jedynie 1,167 Å, co determinuje ich liniowość, a także umożliwia występowanie dwóch głównych struktur rezonansowych (**Rys. 12**), z których bardziej stabilna jest forma karbenowa [172,174].



Rys. 12 Główne formy rezonansowe izocyjanków.

Obecność wiązania potrójnego jest główną przyczyną ich wysokiej reaktywności i pozwala im na uczestnictwo w reakcjach z elektrofilami, nukleofilami, rodnikami, w reakcjach utleniania i redukcji oraz w przegrupowaniach prowadzących do powstania cyjanków [176]. Jako nukleofile mogą atakować odpowiednio aktywowane centra elektrofilowe, natomiast jako elektrofile są przechwytywane przez nukleofile. W roli karbenów biorą udział w reakcjach cykloaddycji, a jako akceptory rodnikowe są wykorzystywane do tworzenia produktów przejściowych w reakcjach rodników imidylowych. Niestety, reakcje z elektrofilami wymagają dodatkowej aktywacji [176].

Wysoka kwasowość oraz łatwość tworzenia rodników to najważniejsze cechy izocyjanków. Dodatkowo są one obojętne wobec wody, alkoholi, tioli i amin w pH

fizjologicznym, przez co są szeroko wykorzystywane do produkcji leków. W pH poniżej 5 ulegają procesowi hydrolizy do formamidów [172,173].

Niestandardowa struktura sprawia, że izocyjanki znajdują zastosowanie aplikacyjne w wielu procesach laboratoryjnych. Biorą udział w reakcjach wieloskładnikowych, gdzie często uczestniczą jako produkty przejściowe [176], a także w procesach katalizowanych przez związki metali przejściowych np. reakcje oligomeryzacji [176,177]. W badaniach najczęściej wykorzystuje się izocyjanki o prostych strukturach (izocyjanek etylu, izocyjanek butylu, izocyjanek propylu), izocyjanki cykliczne lub izocyjanki sfunkcjonalizowane dodatkowymi grupami (izocyjanek p-toluenosulfonylometylu) [178]. W ostatnim czasie gwałtowny rozwój nastąpił zwłaszcza w obszarze reakcji katalizowanych lub kontrolowanych przez metale i związki koordynacyjne metali przejściowych z udziałem izocyjanków.

Największym ograniczeniem w użyteczności izocyjanków jest ich nieprzyjemny zapach, który może powodować podrażnienie dróg oddechowych i znacznie utrudnia prowadzenie reakcji z ich udziałem [178]. Literatura podaje jednak niewiele informacji na temat toksyczności tych związków lub środków bezpieczeństwa, które należy podjąć prowadząc procesy z ich wykorzystaniem [178,179].

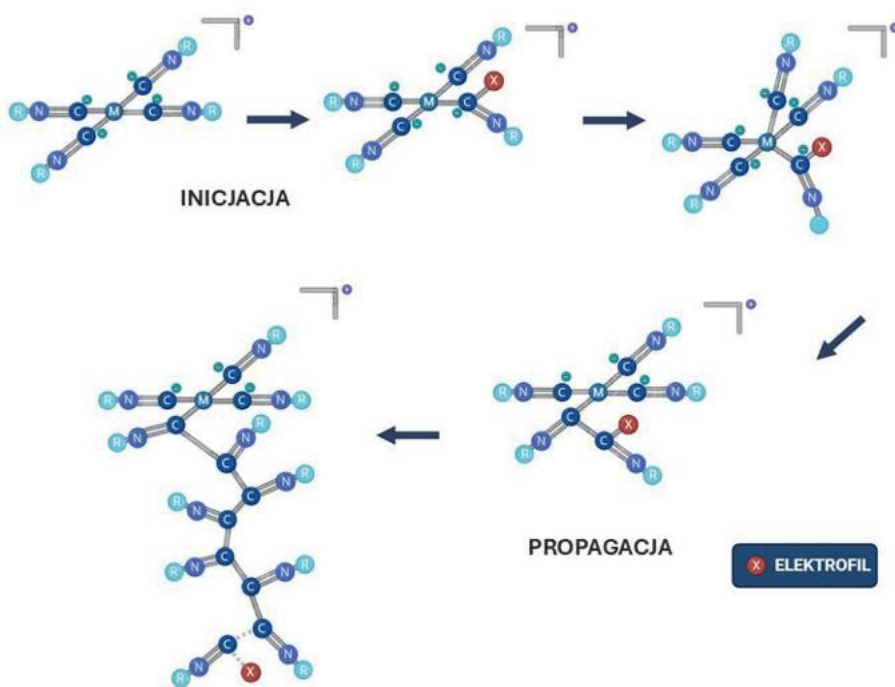
3.2.2 Mechanizm wzrostu łańcucha w polimeryzacji/oligomeryzacji izocyjanków

Wysoka reaktywność izocyjanków jest wysoko ceniona w świecie chemii polimerów. Potrójne wiązania występujące w szkielecie monomerów izocyjankowych stanowią doskonałą podstawę do tworzenia funkcjonalnych polimerów.

Podczas polimeryzacji, monomery izocyjankowe ulegają polimeryzacji addycyjnej, w której wiązanie potrójne przekształca się w strukturę łańcuchową [180]. Największym wyzwaniem związanym z tym procesem jest dobór odpowiednich katalizatorów oraz inicjatorów reakcji, które zezwalają na efektywną syntezę polimerów [180,181]. Wzrost łańcucha w polimeryzacji izocyjanków może zachodzić z zastosowaniem mechanizmu anionowego lub koordynacyjnego [180,182,183]. W mechanizmie anionowym polimeryzacja inicjowana jest przez zasady

(np. alkoksydy), natomiast w mechanizmie koordynacyjnym wydłużenie łańcucha jest katalizowane przez kompleksy metali przejściowych [180,182,183]. Przyjmuje się, że zastosowanie katalizatorów w postaci związków koordynacyjnych jest bardziej efektywne.

Synteza poliizocyjanów z zastosowaniem kompleksów metali przejściowych stanowi szczególny przypadek polimeryzacji koordynacyjno-insercyjnej. Wykorzystanie katalizatorów prowadzi do aktywacji izocyjanu na jonie metalu poprzez koordynację atomu węgla izocyjanu, a następnie zachodzą kolejne migracyjne reakcje insercji, które prowadzą do powstania polimerów o dużej masie cząsteczkowej. Dokładny mechanizm polimeryzacji izocyjanów z wykorzystaniem jonów niklu przedstawili Drenth i Nolte (**Rys. 13**) [181,184].



Rys. 13 Mechanizm polimeryzacji izocyjanów z wykorzystaniem katalizatorów opartych na jonach niklu.

Przedstawiony mechanizm nazywany jest mechanizmem „karuzeli” [180,181]. Pierwszy etap obejmuje tworzenie kationowego kompleksu niklu(II) z tetrakis(izocyjankiem). Następnie nukleofil atakuje jeden z atomów węgla izocyjanku, tworząc gatunek α -iminometylniklowy. W następnym etapie kolejny izocyjanek koordynuje się z centrum niklowym, a grupa iminometylowa migruje do sąsiedniego atomu węgla izocyjanku, tworząc dimeryczny produkt pośredni. W fazie końcowej etap ten powtarza się, tworząc poliizocyjanek. Terminacja procesu odbywa się najczęściej w wyniku odłączenia łańcucha od metalu lub w wyniku dezaktywacji katalizatora [180,185].

W trakcie propagacji każdy etap insercji zachodzi w określonej orientacji przestrzennej, a oddziaływania steryczne i elektronowe ligandów oraz podstawników w izocyjankach prowadzą do skrętu łańcucha [180]. W szczególności efekty steryczne mogą prowadzić do ograniczania dostępu do jednej strony centrum aktywnego, wymuszając selektywną insercję monomeru z drugiej strony, natomiast czynniki elektronowe wpływają na stabilizację odpowiednich stanów przejściowych i konfiguracji pośrednich [180,186].

Kluczową rolę pełnią jony metalu obecne w centrum katalitycznym. Są to najczęściej kompleksy niklu(II), palladu(II) lub kobaltu(II) zawierające ligandy organiczne, ułatwiające ich stabilizację [180]. Jony metalu w centrum aktywnym powinny charakteryzować się zdolnością do koordynacji izocyjanku przez atom węgla oraz możliwością stabilizacji stanów przejściowych o charakterze karbenoidowym lub iminowym [180].

Mechanizm ten podobny jest do mechanizmów polimeryzacji innych związków wykorzystujących katalizatory oparte na metalach przejściowych. Kluczową różnicą jest jednak fakt, że to metal przejściowy prowadzi wzrost łańcucha i decyduje o kierunku wzrostu, stereochemii oraz strukturze przestrzennej polimeru [177,180,185]. Metal przejściowy nie tylko inicjuje reakcję, lecz również aktywnie uczestniczy we wzroście łańcucha polimerowego, determinując kierunek kolejnych insercji, orientację przyłączania monomerów oraz stabilizację odpowiednich stanów

przejściowych [177,180,185]. W konsekwencji, właściwości elektronowe i steryczne kompleksu metalicznego bezpośrednio wpływają na przebieg reakcji na poziomie molekularnym. Przekłada się to na możliwość precyzyjnej kontroli parametrów takich jak szybkość propagacji, długość łańcucha, dyspersja mas molowych, a przede wszystkim stereochemia procesu [183,185,187].

3.2.3 Wpływ struktury katalizatora na przebieg procesu i aktywność katalityczną

Polimeryzacja izocyjanków z zastosowaniem metali przejściowych prowadzi do powstania poliizocyjanków o uporządkowanej strukturze, i pozwala na kontrolę aktywności katalitycznej, mechanizmu wzrostu łańcucha, masy molowej, a także stereochemii i helikalności produktu końcowego.

Literatura opisuje proste sole niklu(II) (np. NiCl_2 oraz $\text{Ni}(\text{acac})_2$) [188] jako najbardziej efektywne katalizatory w procesach polimeryzacji izocyjanków. Nikiel jest najczęściej wybieranym metalem stanowiącym centrum aktywne ponieważ, jak donosi literatura, prawie każdy rodzaj monomeru izocyjankowego może ulegać polimeryzacji z wykorzystaniem katalizatorów niklowych [181,188]. Przeprowadzone zostało badanie, w którym kompleksy innych metali (kobaltu(II), palladu(II), miedzi(II), platyny(II), manganu(II), kadmu(II)) zostały przetestowane w oligomeryzacji izocyjanku etylu [188]. Wykazano, że związek zawierający nikiel(II) w centrum metalowym zapewnia najwyższą wydajność, a dodatkowo zapewnia łagodne warunki (niższą temperaturę procesu i mniej toksyczne rozpuszczalniki). Co więcej, zastosowanie związków Ni(II) zapewnia silniejsze wiązania i zmniejsza reaktywność, umożliwiając kontrolę w trakcie całej reakcji [188]. Dlatego to właśnie ten metal wykorzystywany jest najczęściej w syntezie katalizatorów do efektywnej polimeryzacji izocyjanków.

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie zastosowaniem kompleksów niklu o bardziej złożonej budowie jako katalizatorów. Zastosowanie związków koordynacyjnych w tym procesie stawia jednak wysokie wymagania dotyczące odpowiedniego doboru ligandów. Niewłaściwe środowisko ligandowe może prowadzić do znacznego obniżenia aktywności katalitycznej związków, spowodować wydłużenie czasu trwania reakcji oraz zmniejszyć wydajność syntezy oligomerów

[181,189]. Wysoka reaktywność izocyjanków wynikająca z ich specyficznej struktury również stanowi istotny czynnik w projektowaniu kompleksów mających pełnić rolę układów katalitycznych. Należy zwrócić szczególną uwagę na to, aby ligandy wchodzące w skład katalizatora nie reagowały z monomerem, co mogłoby prowadzić do powstawania niepożądanych produktów ubocznych lub zmiany ścieżki reakcji [181,189].

Synteza poliizocyjanków z wykorzystaniem katalizatorów opartych na jonach niklu(II) prowadzi do powstania produktów o szerokim rozkładzie masy cząsteczkowej i niskiej stereoregularności [190].

Stereoregularne poli(izocyjanki) o kontrolowanej wartości masy cząsteczkowej i wąskim rozkładzie mas molowych można otrzymać przy użyciu kompleksów arylowych rodu(I), rutenu(I) oraz dwujądrowych katalizatorów platynowo-palladowych. Wu i in. (2026) [190] opracowali mononuklearne katalizatory alkinowo-palladowe umożliwiające syntezę helikalnych polimerów izocyjankowych. Opisane układy katalityczne pozwalają na żyjącą polimeryzację szerokiej gamy izocyjanków arylowych i alkilowych, prowadząc do powstania polimerów o zaplanowanej masie cząsteczkowej, niskim rozkładzie mas oraz wysokiej stereoregularności i kontrolowanej helikalności [190].

Nowatorską technikę polimeryzacji koordynacyjnej helikalnych nanostruktur opisała grupa Dove'a i O'Reilly'ego (2020) [191]. Przedstawiony proces katalizowany był przez związek koordynacyjny niklu(II) z etylenobis(difenylofosfiną), umożliwiając syntezę helikalnych, dwublokowych kopolimerów o zróżnicowanej morfologii. Ponadto opisana polimeryzacja jest kontrolowana, co zostało potwierdzone poprzez sporządzenie wykresów zależności między masą cząsteczkową a stopniem polimeryzacji o liniowym charakterze [191].

Nowoczesna strategia została również opisana przez Tanga i Qina (2021) [192], którzy przedstawili wykorzystanie dwutlenku węgla do tworzenia funkcjonalnych materiałów polimerowych. Naukowcy zaproponowali niedrogą, prostą i skuteczną strategię polimeryzacji wieloskładnikowej (CO_2 , diizocyjanki i 2-jodoanilina) w łagodnych

warunkach reakcji z wykorzystaniem katalizatora palladowego. Analiza procesu polimeryzacji wykazała, że wszystkie reakcje przebiegały płynnie i uzyskano z zadowalającą wydajnością polimery o akceptowalnych wartościach masy cząsteczkowej [192].

3.2.4 Właściwości strukturalne i zastosowanie poli(izocyjanków)

Polimery na bazie izocyjanków (IBP) wykazują wyjątkowe właściwości chemiczne, biologiczne i optyczne, a proces ich syntezy nie wymaga trudnych warunków i jest przeprowadzany przy użyciu powszechnie dostępnych substancji chemicznych. Dodatkowo poli(izocyjanki) charakteryzują się dużą sztywnością łańcucha, możliwością tworzenia uporządkowanych struktur oraz wysoką odpornością chemiczną, a także polimery izocyjankowe często posiadają helikalne i chiralne łańcuchy [190,193,194].

Stosując optycznie czynne związki kompleksowe jako chiralne inicjatory, można przeprowadzenia polimeryzacji izocyjanków z 1,2-diizocyjanobenzenami. Proces ten prowadzi do otrzymania poli(izocyjanków) o sztywnych helikalnych strukturach [180].

Inne zastosowanie polimerów na bazie izocyjanków przedstawił Tang i in. (2018) [195], a mianowicie wykrywanie zanieczyszczeń wody jonami rtęci(II). Reakcja polimeryzacji zachodzi z dużą szybkością, umożliwiając zastosowanie szerokiej gamy monomerów, bez konieczności stosowania katalizatora oraz w temperaturze pokojowej. Zsyntetyzowany polimer w wyniku adsorpcji i usuwa jony rtęci z zanieczyszczonej wody, a także poprzez zmianę fluorescencji umożliwia kontrolę procesu w czasie rzeczywistym. Skuteczność usuwania wynosi >99,99%, czujnik wykazuje również dużą czułość i selektywność [195].

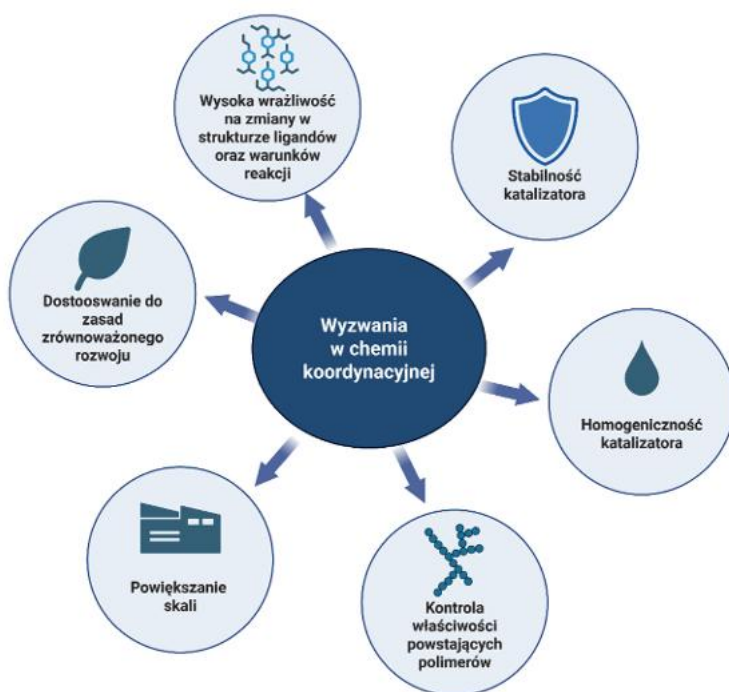
W pracy grupy Dong i in. (2020) [194] opisano nowatorską strategię wieloskładnikowej spiropolimeryzacji diizocyjanków. Przedstawiony proces prowadzony jest ze zmniejszeniem śladu węglowego oraz z efektywnym wykorzystaniem CO₂ i prowadzi do syntezy polimerów heterocyklicznych oraz spiro-heterocyklicznych.

Włączenie polimerów opartych na izocyjankach do struktury otrzymanych polimerów znacznie poszerza zakres ich aktywności optycznej. W zależności od przyłączonego monomeru izocyjankowego, otrzymane polimery można zastosować w litografii jako czujniki piroelektryczne lub jako detektory termiczne [194].

Również zastosowanie nowatorskich układów katalitycznych pozwala na zwiększenie potencjału aplikacyjnego izocyjanków. Dzięki zastosowaniu układów opartych na metalach przejściowych możliwa była kopolimeryzacja monomerów izocyjankowych zawierających polarne podstawniki, grupy wykazujące emisję indukowaną agregacją oraz podstawniki optycznie czynne, które umożliwiły syntezę optycznie funkcjonalnych polimerów [194,196].

4. Wyzwania w stosowaniu związków kompleksowych metali bloku d jako katalizatorów w procesach oligomeryzacji

Stosowanie związków koordynacyjnych metali przejściowych o nowszych, bardziej rozbudowanych i dotychczas niezbadanych strukturach otwiera szereg możliwości ich wykorzystania jako katalizatorów w procesach oligomeryzacji. Aktualnie literatura obfituje w wiele przykładów związków kompleksowych, które są efektywnymi katalizatorami i znalazły zastosowanie w przemyśle. Nadal istnieje jednak szereg wyzwań, jakie układy te muszą pokonać, aby osiągnąć pełną funkcjonalność (Rys. 14).



Rys. 14 Wyzwania w stosowaniu związków kompleksowych jako katalizatorów.

Aktywność katalityczna układów katalitycznych opartych na metalach przejściowych silnie zależy od ich struktury, warunków reakcji oraz mechanizmów, zgodnie z którymi przebiegają procesy, co zostało opisane w sekcjach 2.3, 3.1.3 i 3.2.3. Wprowadzenie niewielkich zmian może spowodować ogromny spadek aktywności, selektywności i żywotności katalizatora. Sposobem na przezwycięzenie tego wyzwania jest optymalizacja struktury ligandów w celu osiągnięcia równowagi między ochroną steryczną a dostępnością monomerów, która może pozwolić na wydłużenie czasu życia katalizatora i zwiększenie jego selektywności. Wzrost aktywności katalitycznej można również osiągnąć poprzez stosowanie nowoczesnych mikroreaktorów, z możliwością precyzyjnej kontroli warunków reakcji [197].

Układy katalityczne oparte na metalach przejściowych z dużą łatwością ulegają dezaktywacji do nieaktywnych form. Obecność nawet niewielkiej ilości zanieczyszczeń może doprowadzić do redukcji aktywnego stopnia katalizatora oraz zmniejszenia jego aktywności katalitycznej lub kompletnej dezaktywacji [136]. Niektóre ze sposobów radzenia sobie z dezaktywacją zostały opisane w sekcji 3.1.5. Z punktu widzenia zastosowań praktycznych przyszłe działania optymalizacyjne powinny skupiać się na poprawie odporności katalizatora, jego tolerancji na polarne grupy funkcyjne oraz kompatybilności z przemysłowymi aktywatorami i warunkami reakcji [71].

Ograniczeniem w stosowaniu związków koordynacyjnych w procesach przemysłowych jest również ich homogeniczność, która powoduje trudności w ich oddzielaniu od produktów, brak możliwości ponownego wykorzystania oraz niską stabilność termiczną. Dlatego ważnym kierunkiem rozwoju jest także unieruchomienie katalizatorów homogenicznych na odpowiednich nośnikach, co potencjalnie poprawi możliwość ich recyklingu, a także stabilność i potencjał aplikacyjny w procesach przemysłowych [198].

Jak zostało przedstawione w rozdziale 3.1.4, do tej pory opracowano już wiele układów pozwalających na pewną kontrolę nad długością łańcucha, jego rozgałęzieniami oraz selektywnością powstających produktów. Otrzymywane

produkty często są jedynie mieszaniną produktów o pożądanych właściwościach, ze względu na trudność kontroli pomiędzy etapami insercji, propagacji oraz terminacji [139]. Dużą trudnością jest także kontrola stopnia oligomeryzacji, ponieważ mechanizm zarówno oligomeryzacji, jak i polimeryzacji jest podobny. Oba procesy mogą dzielić etapy propagacji, lecz rozkład produktów zależy od kinetyki transferu/terminacji i warunków reakcji. Wzmocnienie powiązania między badaniami eksperymentalnymi a obliczeniowymi może umożliwić głębsze zrozumienie mechanizmów i wesprzeć racjonalne projektowanie układów katalitycznych, które następnie pozwolą na syntezę materiałów o zaplanowanych właściwościach [199,200].

Zastosowanie układów katalitycznych, które w skali laboratoryjnej wykazują wysoką aktywność oraz stabilność, nie zawsze przekłada się na ich dobre właściwości w procesach na większą skalę. Zwiększenie skali procesu często wiąże się z problemami z odprowadzaniem ciepła, ryzykiem zmiany charakterystyki produktu oraz znacznie większymi kosztami [201]. Dlatego istotnym krokiem w rozszerzaniu badań nad zwiększaniem skali jest rozszerzenie zastosowania układów katalitycznych na procesy ciągłe oraz ocena ich wydajności w obecności typowych zanieczyszczeń procesowych [202,203].

W aktualnym świecie duża uwaga przykładana jest również do prowadzenia procesów zgodnie z zasadami zielonej chemii oraz zrównoważonego rozwoju, co wiąże się z projektowaniem technologii minimalizujących lub eliminujących użycie i powstawanie substancji niebezpiecznych oraz prowadzeniem energooszczędnych procesów o zrównoważonej ekonomii atomowej [204]. Możliwości wdrożenia bezrozpuszczalnikowych procesów katalitycznych, projektowania lekkich tworzyw konstrukcyjnych oraz możliwości recyklingu katalizatorów i prowadzenia procesów z niskim śladem węglowym są istotnym krokiem w stronę spełniania wymagań zrównoważonego rozwoju [113].

W chemii podejmowane są intensywne kroki minimalizujące wyzwania związane ze stosowaniem układów katalitycznych opartych na metalach

przejściowych. Jednak pomimo intensywnych badań nadal istnieją istotne luki literaturowe. Zarówno w procesach oligomeryzacji olefin, jak i izocyjanków brakuje kompleksowych badań porównawczych, odnoszących się do konkretnych różnic w rodzaju metalu w centrum lub subtelnych różnic w strukturach ligandów. Dodatkowo, korelacja pomiędzy właściwościami elektronowymi oraz sterycznymi związków koordynacyjnych a selektywnością procesów oligomeryzacji jest niejasna i niedostatecznie poznana. Ograniczona jest również wiedza na temat aktywności kompleksów metali przejściowych wobec olefin zawierających grupy polarne oraz wobec większości monomerów izocyjankowych. Nadal występuje potrzeba stabilnych i selektywnych katalizatorów, które byłyby oparte na łatwo dostępnych i mało toksycznych metalach, a także wykazywałyby wysoką aktywność i selektywność zarówno w procesie oligomeryzacji olefin, jak i izocyjanków.

II. CEL BADAŃ I HIPOTEZA BADAWCZA

Celem rozprawy doktorskiej była synteza oraz charakterystyka nowych związków koordynacyjnych metali bloku d [Ni(II), Co(II/III), V(IV/V), Mo(VI)] z wybranymi ligandami organicznymi (m.in. 1,10-fenantroliną, 2,2'-bipirydyną, kwasem nikotynowym, 5-chloro-8-hydroksychinoliną), a także ocena i porównanie ich aktywności katalitycznej w procesach oligomeryzacji i kooligomeryzacji olefin oraz izocyjanów.

Hipoteza badawcza zakładała, że struktura oraz budowa nowo zsyntetyzowanych kompleksów metali przejściowych determinują ich właściwości fizykochemiczne, które można jednoznacznie scharakteryzować metodami instrumentalnymi, a uzyskane cechy strukturalne i elektronowe warunkują ich potencjalną aktywność katalityczną w procesach oligomeryzacji olefin oraz oligomeryzacji izocyjanów.

Badania w ramach pracy doktorskiej obejmowały pięć następujących po sobie etapów (**Rys. 15**).



Rys. 15 Graficzny schemat etapów realizacji

III. METODYKA

1. Spis odczynników chemicznych

Preparatyka związków koordynacyjnych:

- Sześciowodny chlorek niklu(II), $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Kwas izonikotynowy, H_2ina , 99%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Kwas nikotynowy, H_2nic , $\geq 98\%$, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 5-chloro-8-hydroksychinolina, 95%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolina, $\geq 98\%$, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 2,2'-bipirydyna, $\geq 99\%$, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Sześciowodny azotan(V) kobaltu(II), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 99%, Thermo Scientific, Stany Zjednoczone
- 1,10-fenantrolina monohydrat, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Kwas N-metyloiminodioctowy, H_2MIDA , 98%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Bis(acetyloacetonian)oksowanadyliu(IV), $\text{VO}(\text{acac})_2$, 98%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Chlorowodorek 1,10-fenantroliny, 97%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 4-nitroanilina, $\geq 99\%$, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 4,4-dimetoksy-2,2'-bipirydyna, 97%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Bis(acetyloacetonian)dioksomolibdenyłu(VI), $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 2-metyloimidazol, 99%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Dimetylosulfotlenek, DMSO, cz.d.a., POCH Basic, Polska
- Etanol, 99,8%, POCH Basic, Polska
- Metanol, cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Woda demineralizowana

Procesy oligomeryzacji oraz kooligomeryzacji

- Metyloaluminoksan, 10% w toluenie, MAO, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Trimetyloglin, roztwór 2,0 M w toluenie, TMA, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Chlorek dietyloglinu, roztwór 0,9 M w toluenie, Et₂AlCl, Thermo Scientific, Stany Zjednoczone
- Prop-2-en-1-ol, ≥ 99,0%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 2-chloroprop-2-en-1-ol, TECH. 90%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Norbornen, 99%, Thermo Scientific, Stany Zjednoczone
- Izocyjanek cykloheksylu, 98%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Metanol, cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Kwas chlorowodorowy, HCl, cz.d.a., POCH Basic, Polska
- Etanol, 99,8%, POCH Basic, Polska
- Toluen, cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Dimetylosulfotlenek, DMSO, cz.d.a., POCH Basic, Polska

Analizy

- Bromek potasu, KBr, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Węglan baru, BaCO₃, ≥99%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Wodorotlenek sodu, NaOH, cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Chloroform, cz.d.a., POCH Basic, Polska
- Gazy: azot (N₂) oraz etylen, Air Liquide, Francja

2. Preparatyka związków koordynacyjnych

2.1 Związki koordynacyjne niklu



Sześciowodny chlorek niklu(II) (0,237 g, 1 mmol) oraz kwas izonikotynowy (*ina*) (0,123 g, 1 mmol) rozpuszczono w DMSO (20 mL). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny. Po zakończeniu syntezy roztwór schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej na okres około 2 miesięcy. Po tym czasie nadmiar rozpuszczalnika usunięto przy użyciu wyparki obrotowej, uzyskując zielone kryształy. Kryształy oddzielono metodą filtracji i suszono na powietrzu. **CCDC: 2369128**

[Ni(H₂O)₄(nic)₂] (Ni2)

Sześciowodny chlorek niklu(II) (0,237 g, 1 mmol) oraz kwas nikotynowy (*nic*) (0,123 g, 1 mmol) rozpuszczono w mieszaninie DMSO (10 mL) i wody (10 mL). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny. Po zakończeniu syntezy roztwór schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po około miesiącu wytrącone jasno-niebieskie kryształy związku odfiltrowano i wysuszono na powietrzu. **CCDC: 2369127**

[Ni₄Cl₂(5-Cl-8-HQ)₆(H₂O)] (Ni3)

Sześciowodny chlorek niklu(II) (0,237 g, 1 mmol) oraz 5-chloro-8-hydroksychinolinę (5-Cl-8-HQ) (0,179 g, 1 mmol) rozpuszczono w mieszaninie DMSO (15 mL) i etanolu (15 mL). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny. Po zakończeniu syntezy roztwór schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po około miesiącu otrzymane zielone kryształy odfiltrowano i wysuszono na powietrzu. **CCDC: 2531771**

[NiCl₂(dmphen)(DMSO)] (Ni4)

Sześciowodny chlorek niklu(II) (0,118 g, 0,5 mmol) oraz 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę (*dmphen*) (0,104 g, 0,5 mmol) rozpuszczono w mieszaninie DMSO (15 mL) i etanolu (15 mL). Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 5 godzin. Następnie mieszaninę schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej na okres około

1 miesiąca. Po tym czasie nadmiar rozpuszczalnika usunięto przy użyciu wyparki obrotowej, uzyskując ciemnobrązowe kryształy. Kryształy oddzielono metodą filtracji i suszono na powietrzu. **CCDC: 2547618**

[NiCl₂(DMSO)₂(bipy)]·DMSO (Ni5)

Sześciowodny chlorek niklu(II) (0,237 g, 1 mmol) oraz 2,2'-bipirydyna (*bipy*) (0,156 g, 1 mmol) rozpuszczono w mieszaninie DMSO (20 mL) i etanolu (20 mL). Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 8 godzin. Następnie mieszaninę schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej na okres około 1 miesiąca. Po tym czasie nadmiar rozpuszczalnika usunięto przy użyciu wyparki obrotowej, uzyskując jasnozielone kryształy. Kryształy oddzielono metodą filtracji i suszono na powietrzu. **CCDC: 2429484**

2.2 Związki koordynacyjne kobaltu

[Co(bipy)₂(SO₄)(H₂O)] (Co1)

Sześciowodny azotan(V) kobaltu(II) (0,582 g, 2 mmol) oraz 2,2'-bipirydyna (*bipy*) (0,312 g, 2 mmol) rozpuszczono w DMSO (20 mL). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 2 godziny. Po zakończeniu syntezy roztwór schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po około miesiącu otrzymane brązowo-pomarańczowe kryształy odfiltrowano i wysuszono na powietrzu. **CCDC: 2373566**

[Co(phen)₂(SO₄)]·H₂O (Co2)

Sześciowodny azotan(V) kobaltu(II) (0,291 g, 1 mmol) oraz 1,10-fenantrolinę (*phen*) (0,396 g, 2 mmol) rozpuszczono w DMSO (20 mL). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 2 godziny. Po zakończeniu syntezy roztwór schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po około miesiącu otrzymane pomarańczowe kryształy odfiltrowano i wysuszono na powietrzu. **CCDC: 2455344**

[Co(5-Cl-8-HQ)₃] (Co3)

Sześciowodny azotan(V) kobaltu(II) (0,291 g, 1 mmol) oraz 5-chloro-8-hydroksychinolinę (5-Cl-8-HQ) (0,179 g, 1 mmol) rozpuszczono w mieszaninie DMSO (20 mL) i etanolu (20 mL). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny. Po zakończeniu syntezy wytrącił się ciemnobrązowy proszek, który rozpuszczono w metanolu (20 mL) w celu krystalizacji. Roztwór pozostawiono do ostygnięcia i krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po około miesiącu otrzymane brązowe kryształy odfiltrowano i wysuszono na powietrzu.

CCDC: 2531773

[Co(DMSO)₆][Co(MIDA)₂]₂·DMSO (Co4)

Sześciowodny azotan(V) kobaltu(II) (0,291 g, 1 mmol) zmieszano z kwasem N-metyloiminodiocetowym (MIDA) (0,294 g, 2 mmol) i 1,10-fenantroliną (*phen*) (0,180 g, 1 mmol), a następnie rozpuszczono w mieszaninie DMSO (20 mL) i etanolu (20 mL). Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny. Po zakończeniu syntezy mieszaninę schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po około miesiącu otrzymane ciemnofioletowe kryształy odfiltrowano i wysuszono na powietrzu.

CCDC: 2530914

2.3 Związki koordynacyjne wanadu

[V₇O₁₈(dmbipyH)₃] (VO1)

Bis(acetyloacetonian)oksowanadylu(IV) (0,265 g, 1 mmol) oraz 4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydyna (*dmbipy*) (0,216 g, 1 mmol) rozpuszczono w mieszaninie DMSO (20 mL) i metanolu (20 mL). Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny. Następnie mieszaninę schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po około dwóch

tygodniach otrzymane ciemnobrązowe kryształy odfiltrowano i wysuszono na powietrzu. **CCDC: 2522593**

[VO(acac)(phen)Cl] (VO2)

Bis(acetyloacetonian)oksovanadylu(IV) (0,265 g, 1 mmol) zmieszano z chlorowodorkiem 1,10-fenantroliny (*phen*) (0,216 g, 1 mmol) oraz 4-nitroaniliną (0,138 g, 1 mmol), a następnie rozpuszczono w mieszaninie DMSO (20 mL) i etanolu (20 mL). Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny. Po zakończeniu syntezy mieszaninę schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej na okres około 1 miesiąca. Po tym czasie nadmiar rozpuszczalnika usunięto przy użyciu wyparki obrotowej, w wyniku czego uzyskano ciemnozielone kryształy. Kryształy oddzielono metodą filtracji i suszono na powietrzu. **CCDC: 2547617**

2.4 Związki koordynacyjne molibdenu

[MoO₂(5-Cl-8-HQ)₂] (Mo1)

Bis(acetyloacetonian)dioksomolibdenylu(VI) (0,326 g, 1 mmol) oraz 5-chloro-8-hydroksychinolinę (*5-Cl-8-HQ*) (0,179 g, 1 mmol) rozpuszczono w mieszaninie DMSO (20 mL) i etanolu (20 mL). Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny. Po zakończeniu syntezy wytrącił się pomarańczowy osad, który rozpuszczono w metanolu (20 mL) w celu krystalizacji. Roztwór pozostawiono do ostygnięcia i krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po około miesiącu otrzymane pomarańczowe kryształy odfiltrowano i wysuszono na powietrzu. **CCDC: 2531772**

(2-MelmH)₄[(Mo₈O₂₆)(2-Melm)₂]·nDMSO (Mo2)

Bis(acetyloacetonian)dioksomolibdenylu(VI) (0,326 g, 1 mmol) oraz 2-metyloimidazol (*2-Melm*) (0,082 g, 1 mmol) rozpuszczono w mieszaninie DMSO (20 mL) i metanolu (20 mL). Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny. Po zakończeniu syntezy mieszaninę

schłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej na okres około 1 miesiąca. Po tym czasie nadmiar rozpuszczalnika usunięto przy użyciu wyparki obrotowej, uzyskując żółte kryształy. Kryształy oddzielono metodą filtracji i suszono na powietrzu. **CCDC: 2547616**

2.5 Związki koordynacyjne znane literaturowo

Synteza związków $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (VO3) [205], $[\text{VO}(\text{tda})(\text{bipy})]\cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ (VO4) [206], $[\text{VO}(\text{ida})(\text{bipy})]\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (VO5) [207], $[\text{VO}(\text{oda})(\text{bipy})]\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (VO6) [206], $[\text{VO}(\text{ida})(\text{phen})]\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (VO7) [207], $[\text{Co}(\text{ida})(\text{bipy})]\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Co5) [208], $[\text{Co}(\text{oda})(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Co6) [209], $[\text{Co}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Co7) [210] została wcześniej opisana w literaturze. Wszystkie kompleksy zostały zsyntetyzowane zgodnie z procedurami opisanymi we wskazanych publikacjach.

Kompleksy $[\text{Ni}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Ni6) [211], $[\text{Ni}(\text{ODA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ (Ni7) [212], $[\text{Ni}(\text{TDA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Ni8) [213], $[\text{Ni}(\text{ODA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ (Ni9) [214], $[\text{Ni}(\text{ODA})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (Ni10) [214], $[\text{Ni}(\text{TDA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ (Ni11) [215], $[\text{Ni}(\text{TDA})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Ni12) [215], są również znane literaturowo, a ich synteza przebiegała zgodnie z opisanymi procedurami.

Synteza kompleksu $[\text{VO}(\text{acac})(\text{phen})]$ (VO8) została wcześniej opisana w literaturze [216] i została przeprowadzona zgodnie z opisaną procedurą syntetyczną. Kompleksy $\text{VO}(\text{bipy})\text{SO}_4$ (VO9) oraz $[\text{Ni}(\text{dmbipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (Ni13) są również znane literaturowo, a procedury ich syntezy opisano odpowiednio w publikacjach [217,218].

3. Charakterystyka strukturalna otrzymanych kompleksów

3.1. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Pomiary rentgenostrukturalne na pojedynczym kryształach dla związków **Ni1**, **Ni2**, **Ni5**, **Co1**, **Co2**, **Co4** przeprowadzono przy użyciu aparatu Rigaku Oxford Diffraction SuperNova wyposażonego w mikrofokussowe źródło promieniowania rentgenowskiego miedzi (promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Podczas pomiaru

kryształy utrzymywano w temperaturze 100 K za pomocą urządzenia do przepływu azotu firmy Oxford Cryosystems. Parametry komórki elementarnej oraz przetwarzanie surowych danych dyfrakcyjnych wykonano przy użyciu natywnego oprogramowania dyfraktometru CrysAlisPro. Struktury rozwiązano przy użyciu metody fazowania wewnętrznego zaimplementowanej w programie SHELXT [219] i udoskonalono za pomocą pakietu JANA [220] z zastosowaniem modelu niezależnych atomów. Atomy wodoru związane z atomami węgla umieszczono geometrycznie w pozycjach idealnych. Zastosowano model Ridinga do parametrów ruchu termicznego wodoru.

Struktura związku **Co2** zawiera puste przestrzenie, prawdopodobnie wypełnione nieuporządkowanymi cząsteczkami wody. Nie udało się jednak opracować wiarygodnego modelu tego nieuporządkowania zgodnego z symetrią kryształu. Dlatego zastosowano tzw. procedurę SQUEEZE [221] w celu uzyskania czynników strukturalnych bez rozpuszczalnika do udoskonalenia głównej cząsteczki. Zastosowanie tej procedury znacząco poprawiło parametry udoskonalenia struktury. W przypadku związku **Co4** zastosowano model ciał sztywnych dostępny w programie JANA dla wszystkich cząsteczek DMSO. Udoskonalenie struktury oraz syntezę map Fouriera przeprowadzono z pominięciem większości niezgodnych odbić. Ze względu na ograniczoną jakość danych uzyskany model strukturalny należy traktować jako przybliżony, a parametry geometryczne mogą mieć charakter jakościowy (choć mieszczą się one w oczekiwanych granicach w porównaniu z wartościami podanymi w literaturze).

Badania rentgenostrukturalne związków **Ni1**, **Ni2**, **Ni5**, **Co1**, **Co2** i **Co4** przeprowadzono we współpracy z zespołem z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, w skład którego wchodził dr hab. Katarzyna N. Jarzemska, prof. UW oraz dr inż. Rafał Kamiński.

Dane dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów związków **VO1**, **VO2**, **Mo1**, **Mo2** zebrano na dyfraktometrze STOE StadiVari przy użyciu monochromatycznego promieniowania Ga K α ($\lambda = 1,34143 \text{ \AA}$) w temperaturze 120 i 180 K. Dane dyfrakcji

rentgenowskiej monokryształów **Ni3**, **Ni4**, **Co3** zebrano na dyfraktometrze STOE IPDS IIT przy użyciu promieniowania monochromatycznego Cu K α (λ = 1,5418 Å) w temperaturze 120 K.

Podczas pomiarów kryształy utrzymywano odpowiednio w temperaturach 180 i 120 K przy użyciu urządzenia do przepływu azotu firmy Oxford Cryosystems. Parametry komórki elementarnej oraz przetwarzanie danych dyfrakcyjnych wykonano przy użyciu oprogramowania X-AREA. Z wykorzystaniem programów Olex2 [222] oraz WinGX [223] struktury rozwiązano przy użyciu programu SHELXT [219], stosując metodę fazowania wewnętrznego (Intrinsic Phasing), a następnie udoskonalono za pomocą programu SHELXL [224] metodą najmniejszych kwadratów. Atomy wodoru umieszczono w pozycjach idealnych, a do opisu parametrów ruchu termicznego zastosowano model ridingowy. Udoskonalenie przeprowadzono z uwzględnieniem anizotropowych parametrów przemieszczeń dla wszystkich atomów innych niż wodór.

Kryształy związków **Ni3** i **Co3** zawierały silnie nieuporządkowane cząsteczki etanolu zajmujące puste przestrzenie dostępne dla rozpuszczalnika. Ze względu na wysoki stopień nieuporządkowania nie można było uzyskać chemicznie znaczącego modelu cząsteczek etanolu, a ich udział został uwzględniony przy użyciu procedury SQUEEZE [221] zaimplementowanej w PLATON [221].

Dla związku **VO1** parametry izotropowego przemieszczenia atomów wodoru ustalono na poziomie 1,2 Ueq dla atomów wodoru grup aromatycznych i grup CH oraz 1,5 Ueq dla grup metylowych. Nie modelowano nieuporządkowanej cząsteczki rozpuszczalnika (metanolu) ani jednej cząsteczki 4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydyny; ich wkład do gęstości elektronowej uwzględniono przy użyciu procedury SQUEEZE [221] zaimplementowanej w programie PLATON. Zastosowanie tej procedury pozwoliło na poprawę parametrów udoskonalenia oraz wartości resztowych.

Badania rentgenostrukturalne związków **Ni3**, **Ni4**, **Co3**, **VO1**, **VO2**, **Mo1** i **Mo2** przeprowadzono we współpracy z dr hab. inż. Łukaszem Ponikiewskim z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Politechniki Gdańskiej.

Szczegółowe dane krystalograficzne wszystkich struktur zestawiono w sekcji IV. *Wyniki i Dyskusja* oraz w *Materiałach Uzupełniających*. Dane zdeponowano również w Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), skąd można uzyskać oryginalne pliki CIF dla każdej opisanej struktury.

3.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Widma FTIR dla wszystkich związków kompleksowych zarejestrowano w zakresie 4500–500 cm^{-1} techniką pastylek KBr. Jako detektor zastosowano detektor DLATGS (Bruker, Überlingen, Niemcy). Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru IFS66 firmy Bruker (Überlingen, Niemcy) o rozdzielczości 0,12 cm^{-1} . Analizy wykonano w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

3.3. Spektroskopia UV-Vis

Widma UV-Vis w roztworze zarejestrowano w zakresie 200–800 nm, a jako wzorzec do korekcji linii bazowej wykorzystano wodę destylowaną. Pomiary wykonano za pomocą spektrofotometru UV-Vis Thermo Scientific Evolution™ 201/220. Analizy przeprowadzono w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

Widma UV-Vis/DRS zarejestrowano w zakresie 200–800 nm, a jako wzorzec do korekcji linii bazowej zastosowano węglan baru (BaCO_3). Pomiary wykonano przy użyciu spektrofotometru UV-Vis SHIMADZU UV-2600i. Wszystkie próbki analizowano w postaci sproszkowanej. Analizy przeprowadzono w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

3.4. Spektroskopia Ramana

Widma Ramana zarejestrowano za pomocą spektrometru DXR2 SmartRaman wyposażonego w laser DXR 532 nm (Thermo Scientific) w zakresie 100–3500 cm^{-1} przy mocy lasera 10 mW. Analizy przeprowadzono w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

4. Badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków koordynacyjnych

4.1 Miareczkowanie potencjometryczne

Pomiary potencjometryczne przeprowadzono przy użyciu systemu mikromiareczkowania Cerkolab wyposażonego w komorę pomiarową z mieszadłem magnetycznym, elektrodę kombinowaną HYDROMET pH ERH-13-16 oraz strzykawkę Hamilton o pojemności 5 mL. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 298 K (termostat cyrkulacyjny Lauda E100). Jako środek miareczkujący zastosowano roztwór NaOH o stężeniu 50 mM. Roztwór NaOH dozowano co 30 s w porcjach o objętości 0,001 mL. Wartości stałych trwałości kompleksów oraz diagramy stężeniowe zostały wyznaczone z wykorzystaniem programu Hyperquad2008 (wersja 5.2.19) [225]. Pomiary przeprowadzono w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

4.2 Miareczkowanie konduktometryczne

Pomiary konduktometryczne przeprowadzono na aparaturze Cerkolab z użyciem komory konduktometrycznej CD-201 (stała $k = 0,096 \text{ cm}^{-1}$, HYDROMET), mieszadła magnetycznego oraz strzykawki Hamilton o pojemności 5 mL. Kalibrację układu pomiarowego przeprowadzono przy użyciu roztworów chlorku potasu (KCl) zakupionych w firmie Hamilton, o przewodności odpowiednio $84 \mu\text{S/cm}$ i $200 \mu\text{S/cm}$. Pomiary przewodności przeprowadzono w temperaturze 298 K (termostat cyrkulacyjny Lauda E100). Jako titrant zastosowano roztwór NaOH o stężeniu 50 mM, który dozowano co 30 s w ilości 0,001 mL. Analizy przeprowadzono w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

Roztwory wykorzystane zarówno w miareczkowaniu potencjometrycznym, jak i konduktometrycznym zawierały:

(Ni1) Ni^{2+} (2 mM) + ina (2 mM)

(Ni2) Ni^{2+} (2 mM) + nic (2 mM)

(Ni3) Ni^{2+} (2 mM) + 5-Cl-8-HQ⁻ (2 mM)

(Ni4) Ni^{2+} (2 mM) + dmphen (2 mM) + HClO_4 (5 mM)

(Ni5) Ni^{2+} (2 mM) + bipy (2 mM) + DMSO

(Co1) Co^{2+} (2 mM) + bipy (4 mM) + DMSO (2 mM) + HClO_4 (5 mM)

(Co2) Co^{2+} (2 mM) + phen (4 mM) + DMSO (2 mM)

(Co3) Co^{2+} (2 mM) + 5-Cl-8-HQ⁻ (2 mM)

(Co4) Co^{2+} (2 mM) + H_2MIDA (4 mM) + HClO_4 (5 mM)

(VO1) VO^{2+} (2 mM) + dmbipy (2 mM)

(VO2) VO^{2+} (2 mM) + phen (2 mM) + HClO_4 (5 mM)

(Mo1) Mo^{6+} (2 mM) + 5-Cl-8-HQ⁻ (2 mM)

(Mo2) Mo^{6+} (2 mM) + 2-Melm (2mM)

Roztwory przygotowano z wykorzystaniem soli metali oraz ligandów stosowanych podczas syntezy odpowiednich kompleksów. Odczynniki odważano w ilościach umożliwiających uzyskanie roztworów o wymaganych stężeniach. Jako rozpuszczalnik zastosowano wodę. Do wybranych roztworów dodawano HClO_4 o stężeniu 5 mM w celu obniżenia początkowego pH układu, co uwzględniono następnie podczas analizy wyników i obliczeń.

5. Badanie właściwości katalitycznych otrzymanych kompleksów

5.1 Oligomeryzacja olefin

Proces oligomeryzacji olefin przeprowadzono w szczelnie zamkniętej szklanej fiolce, utrzymując atmosferę azotu.

W celu rozpoczęcia procesu do naczynia wprowadzono 2 mL roztworu prekatalizatora (3 μmol) rozpuszczonego w bezwodnym toluenie lub w mieszaninie toluen/DMSO.

Układ reakcyjny umieszczono w łaźni wodnej o temperaturze 50 °C i mieszano z prędkością 500 obr./min przy użyciu mieszadła magnetycznego. Do szczelnie zamkniętej fiolki, wyposażonej w igłę, wprowadzano azot pod ciśnieniem w celu usunięcia tlenu z układu reakcyjnego. Po uzyskaniu atmosfery gazu obojętnego do układu dodawano odpowiednią ilość aktywatora (MAO, TMA lub Et_2AlCl), przy stosunku molowym Al/M wynoszącym 1000:1. Następnie do układu wprowadzano 3 mL monomeru (lub etylen pod ciśnieniem 0,5 lub 1 bar). Po 30 minutach reakcji dopływ azotu odłączono, a do układu dodano niewielką ilość metanolu (1 mL) w celu zainicjowania procesu terminacji. Otrzymane produkty oligomeryzacji przemywano mieszaniną metanolu i HCl 100:1 (v:v) w celu usunięcia pozostałości reakcji, a następnie suszono na powietrzu.

5.2 Oligomeryzacja izocyjanków

Proces oligomeryzacji izocyjanków przeprowadzono w oparciu o procedurę polimeryzacji opisaną w literaturze [188]. Proces oligomeryzacji przeprowadzono w atmosferze gazu obojętnego (azotu) w szklanej fiolce w łaźni wodnej w temperaturze pokojowej.

Początkowo 0,07 mmol katalizatora rozpuszczono w etanolu (4 mL). Układ reakcyjny umieszczono w łaźni wodnej i mieszano z prędkością 500 obr./min przy użyciu mieszadła magnetycznego. Następnie do szczelnie zamkniętej fiolki, wyposażonej w igłę, wprowadzano azot pod ciśnieniem w celu usunięcia tlenu z układu reakcyjnego. Po uzyskaniu atmosfery gazu obojętnego do układu dodano 0,512 mL (4 mmol) izocyjanku cykloheksylu i rozpoczęto proces oligomeryzacji. Reakcję prowadzono przez 2 godziny. W trakcie procesu obserwowano wytrącanie kremowobiałego osadu. Po zakończeniu reakcji odcinano dopływ azotu, a otrzymane produkty przemywano metanolem (2 mL) w celu usunięcia pozostałości katalizatorów. Następnie oligomery oddzielano od mieszaniny reakcyjnej metodą sączenia grawitacyjnego, prowadząc proces pod wyciągiem laboratoryjnym.

Otrzymane produkty suszono pod wyciągiem laboratoryjnym do uzyskania stałej masy.

5.3 Kooligomeryzacja olefin

Proces kooligomeryzacji prowadzono analogicznie do procesu oligomeryzacji i przeprowadzano go w szklanej fiolce w atmosferze gazu obojętnego (azotu).

W celu przeprowadzenia reakcji do naczynia dodano 3 mL roztworu norbornenu w toluenie (0,05 M). Układ reakcyjny umieszczono w łaźni wodnej o temperaturze 50 °C i mieszano z prędkością 500 obr./min przy użyciu mieszadła magnetycznego. Do szczelnie zamkniętej fiolki, wyposażonej w igłę, wprowadzano azot pod ciśnieniem w celu usunięcia tlenu z układu reakcyjnego. Następnie do układu dodawano odpowiednią ilość aktywatora Et₂AlCl przy stosunku molowym Al/M wynoszącym 1000:1 i rozpoczęto doprowadzanie etylenu do reaktora. Po około 5 minutach do układu dodawano 2 mL odpowiedniego katalizatora (3 μmol) w toluenie i ustabilizowano ciśnienie etylenu. Po 30 minutach reakcji do układu dodawano 1 mL metanolu w celu rozpoczęcia procesu terminacji, a następnie otrzymane produkty kilkakrotnie przemywano mieszaniną metanolu i HCl 100:1 (v:v). Otrzymane produkty kooligomeryzacji suszono następnie na powietrzu.

Aktywność katalityczną poszczególnych prekatalizatorów obliczano na podstawie masy produktu oligomeryzacji, stosując wzór:

$$K_A = \frac{m_{oligomeru}}{n_{kat} \times t (\times p)},$$

Gdzie:

$m_{oligomeru}$ to masa próbki oligomeru [g],

n_{kat} liczba moli jonów metalu wykorzystanych w procesie oligomeryzacji [mol],

t czas trwania procesu oligomeryzacji [h],

p oznacza ciśnienie [bar] (w przypadku stosowania etylenu).

6. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych produktów oligomeryzacji i kooligomeryzacji

6.1 Analiza spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Widma FTIR otrzymanych produktów oligomeryzacji zarejestrowano w zakresie 4500–500 cm^{-1} techniką pastylek KBr. Jako detektor zastosowano detektor DLATGS (Bruker, Überlingen, Niemcy). Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru IFS66 firmy Bruker (Überlingen, Niemcy) o rozdzielczości 0,12 cm^{-1} . Analizy przeprowadzono w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

6.2 Analiza MALDI-TOF-MS

Oligomery etylenu otrzymane w badaniach z wykorzystaniem związków **Co5–Co7** oraz **VO3–VO7** analizowano we współpracy z dr Przemysławem Mielczarkiem w Katedrze Chemii Analitycznej i Biochemii na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pomiary wykonano za pomocą spektrometru masowego MALDI-TOF-MS UltrafleXtreme firmy Bruker Daltonics (Brema, Niemcy) z wykorzystaniem matrycy MALDI w postaci kwasu α -cyjano-4-hydroksycynamonowego (CHCA) po standardowym przygotowaniu wysuszonych kropelek na szlifowanej stalowej płytce docelowej. Urządzenie było wyposażone w laser Smartbeam II™ pracujący z częstotliwością 2 kHz. Spektra masowe rejestrowano w trybie jonów dodatnich z reflektorem w zakresie m/z 700–3500. Jony przyspieszano przy napięciu 25 kV, stosując impulsową ekstrakcję jonów trwającą 120 ns oraz tłumienie jonów do wartości 600 m/z . Spektra masowe kalibrowano zewnętrznie przy użyciu standardu kalibracyjnego Peptide Calibration Standard II (Bruker Daltonics, Brema, Niemcy).

Widma MALDI-TOF-MS wszystkich pozostałych próbek zarejestrowano przy użyciu spektrometru Bruker Autoflex maX (Bruker Daltonik GmbH, Brema, Niemcy) wyposażonego w laser półprzewodnikowy Smartbeam II™. Jako matrycę zastosowano

kwas 2,5-dihydroksybenzoesowy (DHB). Jako rozpuszczalnik zastosowano chloroform. Pomiary wykonano w Sekcji Pomiarów Fizyko-Chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

6.3 Analiza termograwimetryczna (TG)

Produkty oligomeryzacji oraz kooligomeryzacji otrzymane w procesach katalizowanych przez kompleksy **Ni1**, **Ni2**, **Co1**, **Co2** oraz **VO8** poddano analizie termograwimetrycznej we współpracy z dr Joanną Drzeżdżon, odbywającą staż naukowy w Katedrze Technologii Polimerów na Wydziale Chemii Politechniki Gdańskiej. Analizę TG przeprowadzono w atmosferze azotu przy użyciu aparatu TG 209F3 (NETZSCH, Selb, Niemcy). Masa każdej próbki wynosiła około 10 mg. Szybkość ogrzewania wynosiła $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ w zakresie temperatur od 35 do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Oligomery oraz kooligomery otrzymane w procesach oligomeryzacji katalizowanych przez kompleksy **VO1**, **Ni5**, **Ni13** i **VO9** poddano analizie TG we współpracy z dr Martą Marzec w Zakładzie Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Analizy wykonano przy użyciu urządzenia Setsys 1200 (Setaram, Francja). Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od 10 do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przy szybkości ogrzewania wynoszącej 10 K/min w atmosferze helu. Masa próbki oligomeru wykorzystanej do pomiarów wynosiła około 5–15 mg.

Produkty oligomeryzacji oraz kooligomeryzacji otrzymane w procesach katalizowanych przez kompleksy **Co3**, **Co4**, **Ni3**, **Ni4**, **Mo1**, **Mo2** oraz **VO2** analizowano we współpracy z dr hab. Katarzyną N. Jarzemską, prof. UW z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Pomiary przeprowadzono w Pracowni Analizy Termicznej na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Analizy TG/DTA oligomerów olefinowych przeprowadzono przy użyciu aparatu Q600 (TA Instruments) w otwartych tyglach z tlenku glinu, przy przepływie argonu o wysokiej czystości (99,999%) wynoszącym 100 mL/min . Szybkość ogrzewania wynosiła 10 K/min , a masa próbki była rzędu kilku miligramów. Przed rozpoczęciem pomiarów aparaturę skalibrowano zgodnie ze standardowymi procedurami producenta.

Próbki otrzymane w wyniku oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu z zastosowaniem wszystkich katalizatorów **Ni1–Ni12** analizowano metodą TGA/DSC STAR® przy szybkości ogrzewania wynoszącej 10 K/min w suchej atmosferze azotu oraz przy stałym przepływie (60 mL/min) w zakresie temperatur od 25 do 1000 °C. Uzyskane dane analizowano przy użyciu oprogramowania STAR® dostarczonego przez firmę Mettler-Toledo. Przed pomiarami każdą próbkę dokładnie ważono w standardowym tyglu z tlenku glinu o pojemności 40 µL przy użyciu wagi Mettler-Toledo XS105 DualRange.

Oligomery etylenu otrzymane w badaniach z wykorzystaniem związków **Co5–Co7** oraz **VO3–VO7** analizowano we współpracy z prof. dr hab. inż. Zbigniewem Wzorkiem oraz dr inż. Anną K. Nowak na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki. Analizę termiczną materiału przeprowadzono przy użyciu aparatu EXSTAR SII TG/DTA 7300. Badania przeprowadzono w tyglach platynowych, w zakresie temperatur od 30 do 1000 °C, w atmosferze powietrza o natężeniu przepływu 100 mL/min.

6.4 Analiza metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)

Produkty oligomeryzacji otrzymane w procesach katalizowanych przez kompleks **Co1** poddano analizie DSC we współpracy z dr Joanną Drzeżdżon, odbywającą staż naukowy w Katedrze Technologii Polimerów na Wydziale Chemii Politechniki Gdańskiej. Pomiary DSC przeprowadzono przy użyciu kalorymetru DSC 204 F1 Phoenix® (NETZSCH, Selb, Niemcy). Masa każdej próbki wynosiła ok. 7 mg. Próbki poddano dwóm cyklom ogrzewania od 80 do 300 °C z prędkością skanowania 10 K/min, a następnie jednemu cyklowi chłodzenia od 300 do 80 °C z tą samą prędkością. Wszystkie pomiary przeprowadzono w szczelnym tyglu aluminiowym z azotem jako gazem przedmuchowym o natężeniu przepływu 20 mL/min. Piki termiczne identyfikowano z zastosowaniem sigmoidalnej linii bazowej.

Oligomery otrzymane w procesach oligomeryzacji i kooligomeryzacji katalizowanych przez kompleksy **VO1**, **VO9**, **Ni5** i **Ni13** poddano analizie metodą DSC

we współpracy z dr Martą Marzec w Zakładzie Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pomiary DSC przeprowadzono przy użyciu aparatu DSC XP-10 (THASS, Niemcy). Pomiary wykonano w zakresie temperatur od -80 do 300 °C przy szybkości ogrzewania wynoszącej 5 K/min w atmosferze helu. Masa próbki oligomeru wykorzystanej do pomiarów wynosiła około 10 – 20 mg.

Produkty oligomeryzacji otrzymane w procesach katalizowanych przez kompleksy **Ni1**, **Ni2**, **Co2**, **Co3**, **Co4**, **Ni3**, **Ni4**, **Mo1**, **Mo2**, **VO2**, **VO9**, **Ni5–Ni12** analizowano we współpracy z dr hab. Katarzyną N. Jarzembką, prof. UW z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Pomiary przeprowadzono w Pracowni Analizy Termicznej na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Pomiary DSC oligomerów olefinowych otrzymanych z wykorzystaniem **Co3**, **Co4**, **Ni3**, **Ni4**, **Mo1**, **Mo2**, **VO2** przeprowadzono przy użyciu aparatu Q2000 (TA Instruments) wyposażonego w system chłodzenia ciekłym azotem, w standardowych tygłach aluminiowych pod strumieniem helu o wysokiej czystości ($99,999\%$) z prędkością 25 mL/min. Szybkość ogrzewania wynosiła 10 K/min, a masa próbki była rzędu kilku miligramów. Przed pomiarami przyrządy zostały skalibrowane zgodnie ze standardowymi procedurami producenta.

Pomiary DSC próbek otrzymanych w wyniku oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu katalizowanej przez wszystkie związki **Ni1–Ni12** oraz oligomeryzacji olefin katalizowanej przez kompleksy **Ni1**, **Ni2** i **Co2** przeprowadzono przy użyciu systemu Mettler-Toledo DSC1 STAR® przy szybkości ogrzewania wynoszącej 10 K/min w suchej atmosferze azotu oraz przy stałym przepływie (50 mL/min) w zakresie temperatur 25 – 600 °C. Uzyskane dane analizowano przy użyciu oprogramowania STAR® dostarczonego przez firmę Mettler-Toledo. Przed wykonaniem pomiarów każdą próbkę dokładnie ważono w standardowym tygłku aluminiowym o pojemności 40 µL przy użyciu wagi Mettler-Toledo XS105 DualRange.

Oligomery etylenu otrzymane w badaniach z wykorzystaniem związków **Co5–Co7** oraz **VO3–VO7** analizowano we współpracy z prof. dr hab. inż. Zbigniewem Wzorkiem oraz dr inż. Anną K. Nowak na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechniki

Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki. Analizę DSC materiału przeprowadzono przy użyciu aparatu HITACHI DSC7000X. Badania przeprowadzono w tyglu aluminiowym, w zakresie temperatur 25–500 °C, w atmosferze powietrza przy natężeniu przepływu 100 mL/min.

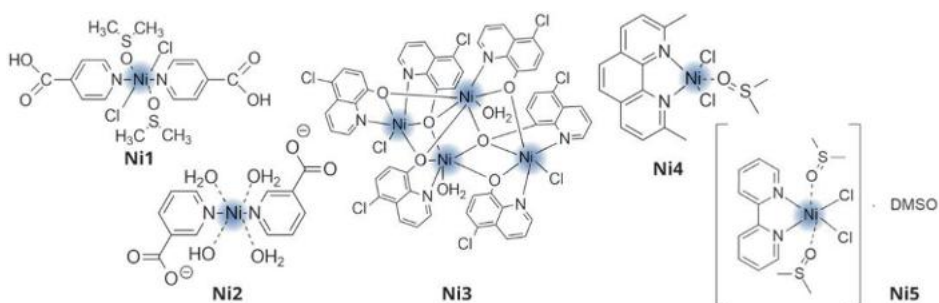
Należy zaznaczyć, że dane termiczne przedstawione w niniejszej pracy zostały uzyskane dla różnych grup próbek z wykorzystaniem różnych aparatów pomiarowych oraz w odmiennych warunkach analizy, obejmujących m.in. atmosferę N₂, He, Ar lub powietrze, różne zakresy temperatur oraz w przypadku pomiarów DSC, różne szybkości ogrzewania (5 i 10 K/min). Z tego względu bezpośrednie ilościowe porównywanie parametrów termicznych pomiędzy próbkami analizowanymi w odmiennych warunkach pomiarowych należy traktować z ostrożnością.

IV. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

1. Charakterystyka strukturalna zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych

1.1 Związki koordynacyjne niklu

Podczas badań zsyntetyzowano pięć związków koordynacyjnych zawierających nikiel(II) w centrum metalicznym (**Rys. 16**). Wszystkie związki otrzymano w podobnych warunkach solwotermalnych, jednak kompleksy różniły się budową ligandów oraz rodzajem rozpuszczalników zastosowanych podczas syntezy, co doprowadziło do powstania kompleksów o wyraźnie odmiennej architekturze.

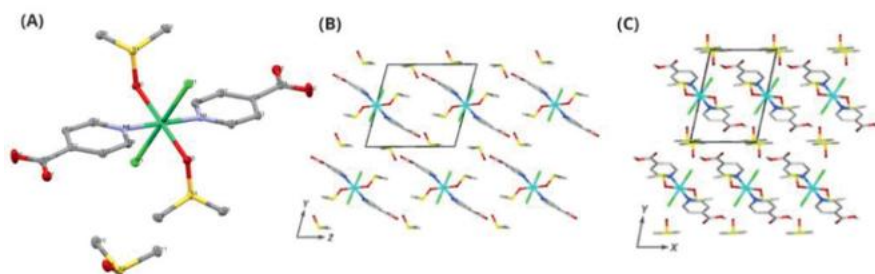


Rys. 16 Struktury chemiczne związków koordynacyjnych niklu(II) zsyntetyzowanych podczas badań.

Otrzymane w postaci krystalicznej związki koordynacyjne poddano analizie rentgenostrukturalnej pojedynczego kryształu (XRD), aby określić ich strukturę oraz opisać właściwości krystalograficzne.

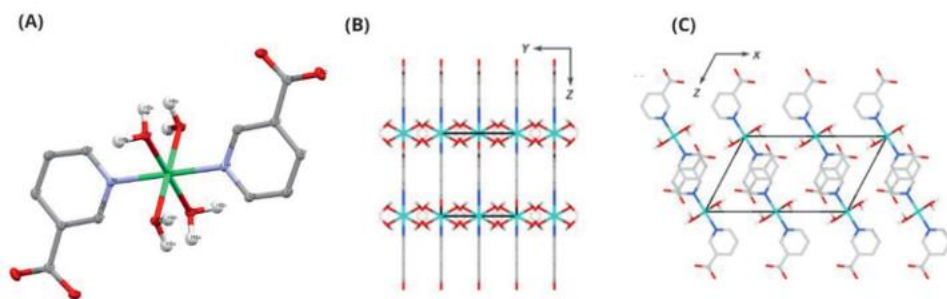
Kompleks **Ni1** krystalizuje w trójskośnej grupie przestrzennej $P\bar{1}$, przy czym w jednostce asymetrycznej (ASU) znajduje się połowa cząsteczki wraz z pojedynczą grupą dimetylosulfotlenku (DMSO) (**Rys. 17a**). Centrum niklu(II) jest koordynowane przez atomy azotu pochodzące od dwóch cząsteczek kwasu izonikotynowego, atomy tlenu pochodzące od dwóch cząsteczek DMSO oraz przez

dwa ligandy chlorkowe. Powoduje to powstanie zniekształconej oktaedrycznej geometrii koordynacyjnej, w której wszystkie pary ligandów tego samego typu znajdują się w pozycji trans w stosunku do siebie, jak pokazano na **Rys. 17A**. W strukturze krystalicznej cząsteczki kompleksu są ułożone w motywy kolumnowe wzdłuż kierunku krystalograficznego [001], podczas gdy cząsteczki DMSO znajdują się w tunelach molekularnych utworzonych między czterema takimi kolumnami, jak pokazano na **Rys. 17B**. Każda cząsteczka kompleksu tworzy krótkie wiązania z 10 cząsteczkami DMSO. Można również zauważyć, że cząsteczki DMSO w tunelach są powiązane przez oś symetrii, podobnie jak cząsteczki kompleksu tworzące kolumnę. Cząsteczki kompleksu w kolumnach są utrzymywane głównie poprzez słabe oddziaływania C–H...O (C6–H6...O2 i C3–H3...O3) oraz kontakty C–H...Cl (C3–H3...Cl1 i C9–H9b...Cl1). Podobne rodzaje oddziaływań dodatkowo stabilizują sąsiednie kolumny (np. C8–H8a...O1) w strukturze krystalicznej i łączą cząsteczki kompleksu z fragmentami DMSO (np. C11–H11c...O1, C7–H7...O4, lub C11–H11b...Cl1). Cząsteczki DMSO tworzą również silniejsze wiązania wodorowe O2–H11...O4 z grupami karboksylowymi cząsteczek kompleksu. Cząsteczki rozpuszczalnika łączą sąsiednie cząsteczki kompleksu, ale nie tworzą żadnych znaczących wzajemnych krótkich kontaktów. Należy również zauważyć, że patrząc na upakowanie kryształów wzdłuż kierunku [001], jak pokazano na **Rys. 17C**, dobrze widoczna jest warstwowa architektura kryształu. Warstwy cząsteczek kompleksu równoległe do płaszczyzny krystalicznej (010) oraz warstwy cząsteczek DMSO rozciągają się naprzemiennie wzdłuż kierunku [010].



Rys. 17 (A) Struktura molekularna kompleksu Ni1. Układ krystaliczny Ni1 wzdłuż (B) osi krystalograficznej Z oraz (C) osi krystalograficznej X.

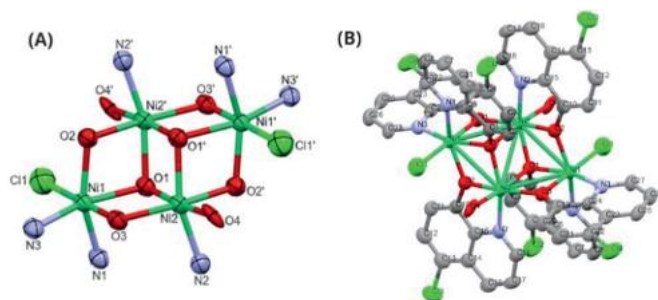
Kompleks **Ni2** krystalizuje w grupie przestrzennej $C2/m$, przy czym jednostka asymetryczna (ASU) obejmuje połowę cząsteczki kompleksu. W cząsteczce kompleksu centrum niklu(II) jest koordynowane przez cztery cząsteczki wody, tworzące kwadratową podstawę oktaedrycznej sfery koordynacyjnej, podczas gdy w pozycjach apikalnych znajdują się dwie grupy kwasu nikotynowego przyłączone poprzez atomy azotu (**Rys. 18A**). Cząsteczki kompleksu tworzą warstwową strukturę krystaliczną. Warstwy cząsteczkowe są równoległe do płaszczyzny krystalicznej (010) (**Rys. 18B, C**). Ligandy kwasu nikotynowego znajdują się w płaszczyźnie, podczas gdy cząsteczki wody wystają poza płaszczyznę, jedna para jest skierowana do góry, a druga w dół. W obrębie płaszczyzn cząsteczki kompleksu oddziałują głównie poprzez wiązania wodorowe. Silniejsze z nich dotyczą grup wodnych i atomów tlenu karboksylowego ($O3-H8a \cdots O1$), natomiast słabsze powstają między atomami tlenu karboksylowego a protonami aromatycznymi ($C3-H3 \cdots O1$ i $C5-H5 \cdots O2$). Z kolei sąsiednie płaszczyzny krystaliczne są ponownie stabilizowane głównie przez wiązania wodorowe między fragmentami karboksylowymi a skoordynowanymi cząsteczkami wody ($O3-H8b \cdots O2$). Należy jednak również zwrócić uwagę na oddziaływania typu π -stacking między pierścieniami aromatycznymi liganda kwasu nikotynowego.



Rys. 18 (A) Struktura molekularna kompleksu Ni2. Układ krystaliczny Ni2 wzdłuż (B) osi krystalograficznej Z oraz (C) osi krystalograficznej X.

Kompleks **Ni3** krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/n$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Cztery jony niklu(II) znajdują się w wierzchołkach defektowego rdzenia dikubanowego, w którym każdemu

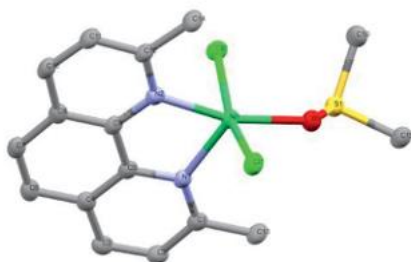
fragmentowi kubanowemu brakuje jednego wierzchołka. Szkielet rdzenia przedstawiono na **Rys. 19A**. Rdzeń Ni(II) jest dodatkowo stabilizowany przez sześć cząsteczek 5-chloro-8-hydroksychinoliny (**Rys. 19B**). Dwa atomy niklu wykazują środowisko koordynacyjne złożone z pięciu atomów tlenu i jednego atomu azotu, podczas gdy pozostałe dwa atomy niklu są koordynowane przez trzy atomy tlenu, dwa atomy azotu i jeden jon chlorkowy. Pomimo tych różnic wszystkie centra Ni(II) przyjmują zniekształcone geometrie oktaedryczne. Atomy O1 i O1' z ligandów 5-chloro-8-hydroksychinoliny pełnią rolę atomów tlenu tworzących mostki μ_3 , przy odległościach Ni–O wynoszących 2,063(4), 2,099(3) i 2,201(3) Å. Atomy O2, O2', O3 i O3' z czterech ligandów 5-chloro-8-hydroksychinolinowych pełnią funkcję atomów tlenu tworzących mostki μ_2 , wykazując porównywalne długości wiązań Ni–O wynoszące odpowiednio 2,027(3), 2,050(3), 2,033(3) i 2,050(3) Å. Atom O4, skoordynowany z Ni2, pochodzi z cząsteczki wody i uczestniczy w oddziaływaniach jon-dipol z jonem chlorkowym związanym z Ni1'. Opisane powyżej cechy strukturalne są zgodne z tymi opisanymi w literaturze dla analogicznych architektur rdzeni niklowo-tlenowych [226–229].



Rys. 19 (A) Struktura rdzenia kompleksu niklowego Ni3. (B) Struktura molekularna związku Ni3.

Kompleks **Ni4** krystalizuje w trójskośnej grupie przestrzennej $P\bar{1}$, z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Pięciokoordynacyjny kompleks niklu(II) przyjmuje zniekształconą geometrię piramidy kwadratowej ($\tau = 0,005$) [230], w której jeden ligand *dmphen*, dwa jony chlorkowe i jedna cząsteczka DMSO związana z atomem tlenu uzupełniają sferę koordynacyjną (jeden

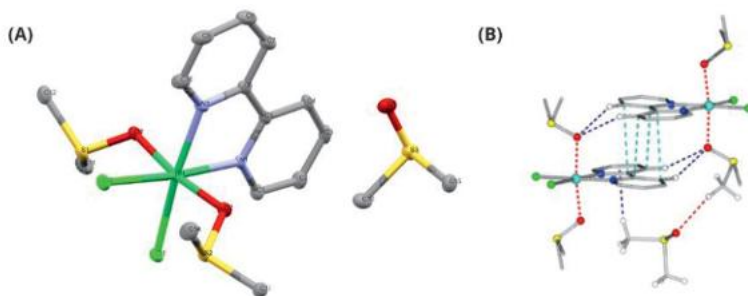
atom azotu 2,9-dimetylo-1,10-fenantroliny zajmuje pozycję wierzchołkową) (**Rys. 20**). Parametry geometryczne zaobserwowane dla tego kompleksu są porównywalne z tymi opisanymi w literaturze dla analogicznych kompleksów niklu [231,232] dlatego nie wymagają dodatkowej dyskusji.



Rys. 20 Struktura molekularna kompleksu Ni4.

Kompleks **Ni5** krystalizuje jako solwat w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/c$, w której jedna cząsteczka kompleksu i jedna cząsteczka dimetylosulfotlenku (DMSO) tworzą jednostkę powtarzającą się (ASU) (**Rys. 21a**). Centrum metalowe Ni(II) koordynowane jest przez atomy azotu fragmentu 2,2'-bipirydynowego oraz dwa aniony chlorkowe leżące w tej samej płaszczyźnie, a także przez atomy tlenu dwóch cząsteczek DMSO znajdujących się odpowiednio powyżej i poniżej płaszczyzny ligandu bipirydynowego. W związku z tym sfera koordynacyjna centrum metalowego przyjmuje zniekształconą geometrię oktaedryczną. Każda cząsteczka kompleksu wchodzi w skuteczne oddziaływania π -stackingowe z sąsiednią cząsteczką tego samego rodzaju, co prowadzi do utworzenia stabilnego dimeru molekularnego w strukturze krystalicznej (**Rys. 21b**). Odległość między pierścieniami aromatycznymi bipirydyli wynosi mniej niż 3,45 Å. Dimer ten jest utrzymywany w strukturze krystalicznej dzięki licznym oddziaływaniom typu wiązania wodorowego, tworzonym przez ligandy chlorkowe i atomy wodoru metylowego z cząsteczek DMSO lub atom wodoru pierścienia aromatycznego ($C3-H3 \cdots Cl2$). Również atomy tlenu ligandów DMSO biorą udział w tego rodzaju oddziaływaniu, tj. $C4-H4 \cdots O1$ i $C15-H15b \cdots O2$. Można również wyróżnić oddziaływanie między atomem wodoru metylowego

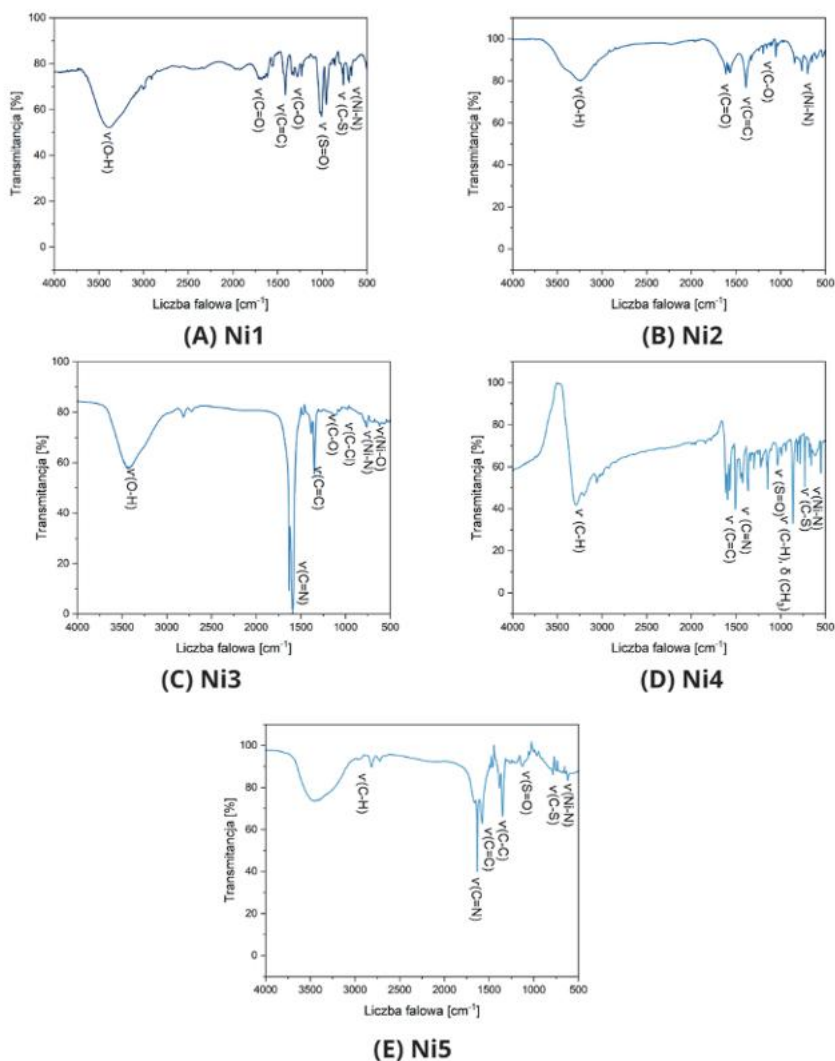
a gęstością elektronową pierścienia aromatycznego (C16–H16c $\cdots\pi$), a także pewien krótszy kontakt międzyatomowy o długości 3,485(2) Å między atomami S1 i S2. Cząsteczki rozpuszczalnika DMSO w strukturze krystalicznej oddziałują ze sobą i przyczyniają się do stabilizacji cząsteczek kompleksu w sieci krystalicznej.



Rys. 21 (A) Struktura molekularna kompleksu Ni5. (B) Najbardziej stabilny motyw molekularny w strukturze krystalicznej Ni5.

Szczegółowe dane krystalograficzne dotyczące związków niklu(II) zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Tabela S1)*.

W celu potwierdzenia koordynacji ligandów i identyfikacji grup funkcyjnych, zgodnie z danymi krystalograficznymi, zastosowano spektroskopię FTIR (**Rys. 22**).



Rys. 22 Widma FTIR związków koordynacyjnych niklu.

Na widmach **Ni1** oraz **Ni2** obserwuje się charakterystyczne pasmo w zakresie około 3500 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających w grupie -OH . Na obu widmach widoczne są również pasma przy około 1700 cm^{-1} przypisywane drganiom grupy C=O . Pasma w zakresie $1550\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają wiązaniom C-C w pierścieniu aromatycznym, natomiast pasma przy 1300 i 1200 cm^{-1} pochodzą od

drgań wiązań w grupie C–O. Wszystkie opisane pasma oraz odpowiadające im drgania można przypisać strukturze ligandów (kwasu nikotynowego i izonikotynowego) [233].

Na widmie związku **Ni3** pasma o największej intensywności odpowiadają obecności liganda 5-chloro-8-hydroksychinoliny. Pasma przy liczbie falowej około 1570 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym grupy C=N obecnej w pierścieniu aromatycznym, natomiast obecność pasma przy 1100 cm^{-1} odpowiada wiązaniom C–O, również występującym w tym pierścieniu. Pasma w zakresie $1500\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ wskazują na obecność drgań rozciągających wiązań C=C. Natomiast pasmo widoczne w okolicy 800 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym wiązań C–Cl [234–237].

Widmo kompleksu **Ni4** zawiera pasma charakterystyczne dla liganda 2,9-dimetylo-1,10-fenantroliny. Sygnały w zakresie $1600\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom C=C i C=N w heterocyklicznym układzie aromatycznym, natomiast pasma w zakresie $850\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom C–H w tych pierścieniach oraz drganiom grup CH_3 poza płaszczyzną. Drgania obserwowane w okolicy 3300 cm^{-1} wskazują na obecność atomów wodoru bezpośrednio związanych z pierścieniami aromatycznymi liganda azotowego. Sygnał ten może nakładać się na drgania wiązań alifatycznych C–H. Ponadto ze względu na silną higroskopijność powstałego kompleksu pasmo to może również pochodzić z zanieczyszczeń wodnych [238].

Na widmie związku **Ni5** w zakresie około $3100\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się drgania rozciągające wiązań C–H pochodzące z pierścieni pirydynowych. Pasma pojawiające się w zakresie $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań C=C, C=N i C–C również obecnych w pierścieniach heteroaromatycznych [239,240].

Na widmach wszystkich kompleksów niklowych w zakresie $600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ występują pasma o niskiej intensywności, które zgodnie z danymi literaturowymi [241] można przypisać wiązaniom między niklem a tlenem lub azotem, w zależności od rodzaju atomu donorowego liganda.

Na widmach **Ni1**, **Ni4** oraz **Ni5** obserwuje się również pasma pochodzące od DMSO przyłączonego do centrum metalicznego. Przesunięcie pasma rozciągającego S=O do 910–950 cm⁻¹ sugeruje koordynację poprzez atom tlenu, podczas gdy pasmo w pobliżu 700 cm⁻¹ odpowiada drganiom C–S [242,243]. Częsteczki wody obecne w strukturze związku **Ni2** można zaobserwować przy liczbie falowej 3500 cm⁻¹. Ponadto zgodnie z danymi literaturowymi [244,245] wiązanie Ni–Cl, które powinno być obecne dla związków **Ni1**, **Ni3**, **Ni4**, **Ni5**, obserwuje się w dalekiej podczerwieni przy około 300 cm⁻¹, co wykracza poza zakres pomiarowy.

W celu dalszego potwierdzenia proponowanych struktur zsyntetyzowane związki poddano badaniom spektroskopii UV-Vis w roztworze. Maksima absorpcji dla opisanych kompleksów przedstawiono w **Tabeli 1**. Widma UV-Vis dla wszystkich związków zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S1)*.

Tabela 1. Podsumowanie analizy UV-Vis dla nowo zsyntetyzowanych kompleksów niklowych.

ZWIĄZEK KOORDYNACYJNY	MAKSIMUM ABSORPCJI [nm]
Ni1	λ_{max} 670
	λ_{max} 360
	λ_{max} 280
Ni2	λ_{max} 640
	λ_{max} 380
	λ_{max} 270
Ni3	λ_{max} 360
	λ_{max} 285
Ni4	λ_{max} 285
	λ_{max} 295
Ni5	λ_{max} 244
	λ_{max} 256

Dodatkowo dla związków **Ni1**, **Ni2**, **Ni4** przeprowadzono również analizę z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. Otrzymane widma są dodatkowym potwierdzeniem struktur związków zaproponowanych przez badania XRD. Otrzymane widma są dostępne w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S2)*.

Kompleksy **[Ni(IDA)(H₂O)₃] (Ni6)**, **[Ni(ODA)(H₂O)₃]·1,5 H₂O (Ni7)**, **[Ni(TDA)(H₂O)₃] (Ni8)**, **[Ni(ODA)(phen)(H₂O)]·1,5 H₂O (Ni9)**, **[Ni(ODA)(bipy)(H₂O)]·2,5 H₂O (Ni10)**, **[Ni(TDA)(phen)(H₂O)] (Ni11)**,

[Ni(TDA)(bipy)(H₂O)]·4 H₂O (Ni12), [Ni(dmbipy)₃](ClO₄)₂ (Ni13) zsyntetyzowano zgodnie z procedurami przedstawionymi w literaturze. Aby potwierdzić zgodność otrzymanych struktur z danymi literaturowymi, przeprowadzono analizę FTIR oraz analizę UV-Vis wszystkich kompleksów. Analizy dostarczyły widm, które potwierdziły obecność pasm charakterystycznych dla struktur otrzymanych związków koordynacyjnych, jednocześnie wskazując na wysoką czystość uzyskanych produktów. Skład i dane spektroskopowe dotyczące zsyntetyzowanych związków kompleksowych są zgodne z wartościami podanymi we wcześniejszych publikacjach (Tabela 2).

Tabela 2. Tabela porównawcza danych spektroskopowych uzyskanych w trakcie badania oraz danych literaturowych dla związków niklowych.

KOMPLEKS	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE LITERATUROWE		
	ANALIZA UV-Vis	ANALIZA FTIR	ANALIZA UV-Vis	ANALIZA FTIR	LIT.
Ni6	λ_{max} 620 390	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, 1720–1700 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, 1300–1200 cm ⁻¹ $\nu_{as}(C-N)$.	-	-	
Ni7	λ_{max} 620 395 235	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, 1720–1700 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, 1270–1150 cm ⁻¹ $\nu_{as}(O-CH)$.	-	1607 cm ⁻¹ , 1458 cm ⁻¹ , 1422 cm ⁻¹ , 1348 cm ⁻¹ , 1327 cm ⁻¹ , 1281 cm ⁻¹ , 1255 cm ⁻¹ , 1094 cm ⁻¹ , 1084 cm ⁻¹ , 1049 cm ⁻¹ , 999 cm ⁻¹ , 962 cm ⁻¹ , 932 cm ⁻¹ , 723 cm ⁻¹ , 590 cm ⁻¹ , 527 cm ⁻¹ ,	[213]

				374 cm ⁻¹ .	
Ni8	λ_{max} 650 nm 405 nm 290 nm	3550–2900 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, 1720–1700 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1400–1350 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, ~500 cm ⁻¹ $\nu_{as}(C-S)$.	-	3547 cm ⁻¹ , 3313 cm ⁻¹ , 3212 cm ⁻¹ , 1642 cm ⁻¹ , 2981 cm ⁻¹ , 2928 cm ⁻¹ , 1590 cm ⁻¹ , 1382 cm ⁻¹ , 1373 cm ⁻¹ , 713 cm ⁻¹ ,	[213]
Ni9	λ_{max} 610 365 265	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, ~3100 cm ⁻¹ $\nu(C=C)$ w pierścieniu aromatycznym, 1720–1700 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, ~1500 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, 1270–1150 cm ⁻¹ , ~1000 cm ⁻¹ $\nu(phen)$.		1657 cm ⁻¹ , 1607 cm ⁻¹ , 1518 cm ⁻¹ , 1495 cm ⁻¹ , 1424 cm ⁻¹ , 1388 cm ⁻¹ , 1354 cm ⁻¹ , 1310 cm ⁻¹ , 1300 cm ⁻¹ , 1115 cm ⁻¹ , 1026 cm ⁻¹ , 918 cm ⁻¹ , 852 cm ⁻¹ , 787 cm ⁻¹ , 727 cm ⁻¹ , 604 cm ⁻¹ , 563 cm ⁻¹ , 258 cm ⁻¹ .	[212,214]
Ni10	λ_{max} 615 360 305	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, ~3100 cm ⁻¹ $\nu(C=C)$ w pierścieniu aromatycznym, 1720–1700 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, ~1500 cm ⁻¹ $\nu(bipy)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, $\nu(bipy)$, 1270–1150 cm ⁻¹ , ~1000 cm ⁻¹ $\nu(bipy)$.	-	3625 cm ⁻¹ , 3400– 3000 cm ⁻¹ , 1660 cm ⁻¹ , 1605 cm ⁻¹ , 1450 cm ⁻¹ , 1426 cm ⁻¹ , 1385 cm ⁻¹ , 1357 cm ⁻¹ , 1311 cm ⁻¹ , 1256 cm ⁻¹ , 1243 cm ⁻¹ , 1187 cm ⁻¹ , 1164 cm ⁻¹ , 1151 cm ⁻¹ , 1073 cm ⁻¹ , 1050 cm ⁻¹ , 1041 cm ⁻¹ , 1027 cm ⁻¹ ,	[212,214]

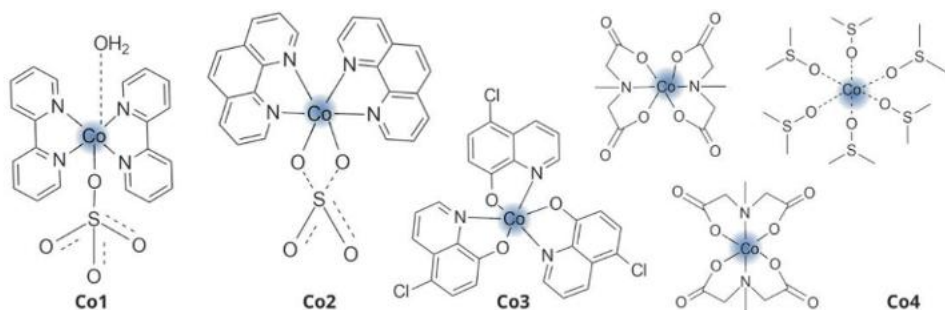
				1013 cm ⁻¹ , 981 cm ⁻¹ , 930 cm ⁻¹ , 907 cm ⁻¹ , 774 cm ⁻¹ , 742 cm ⁻¹ , 728 cm ⁻¹ , 660 cm ⁻¹ , 637 cm ⁻¹ .	
Ni11	λ_{max} 590 360 260	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, ~3100 cm ⁻¹ $\nu(C=C)$ w pierścieniu aromatycznym, 1720–1700 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, ~1500 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(CO_2^-)$, $\nu(phen)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, ~1000 cm ⁻¹ $\nu(phen)$, ~500 cm ⁻¹ $\nu_{as}(C-S)$.	λ_{max} 255 365 585	1586 cm ⁻¹ , 1600 cm ⁻¹ .	[215]
Ni12	λ_{max} 590 295	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, ~3100 cm ⁻¹ $\nu(C=C)$ w pierścieniu aromatycznym, 1720–1550 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ , ~1500 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, ~1000 cm ⁻¹ $\nu(bipy)$, ~500 cm ⁻¹ $\nu_{as}(C-S)$.	λ_{max} 300 585	1620 cm ⁻¹ , 1384 cm ⁻¹ .	[215]
Ni13	λ_{max} 286 296	~2800 cm ⁻¹ $\nu(C-H)$,	λ_{max} 233 285	1611 cm ⁻¹ , 1496 cm ⁻¹ ,	[218]

		1600–1400 cm ⁻¹ $\nu(\text{dmbipy})$, 1100–1000 cm ⁻¹ $\nu(\text{Cl-O})$.	297	1096 cm ⁻¹ .	
--	--	--	-----	-------------------------	--

Podsumowując, mimo zastosowania zbliżonych warunków syntezy, otrzymane związki niklu(II) stanowią grupę układów o zróżnicowanej architekturze koordynacyjnej. Różnice w budowie ligandów oraz obecność cząsteczek rozpuszczalnika istotnie wpływały na geometrię centrum metalicznego, sposób upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej oraz rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych. Wyniki analiz FTIR, UV-Vis oraz Ramana potwierdziły zgodność otrzymanych struktur z danymi rentgenostrukturalnymi. Najważniejszym wnioskiem z tej części badań jest to, że nawet niewielkie zmiany w otoczeniu koordynacyjnym niklu prowadzą do powstania kompleksów o wyraźnie odmiennych właściwościach strukturalnych.

1.2 Związki koordynacyjne kobaltu

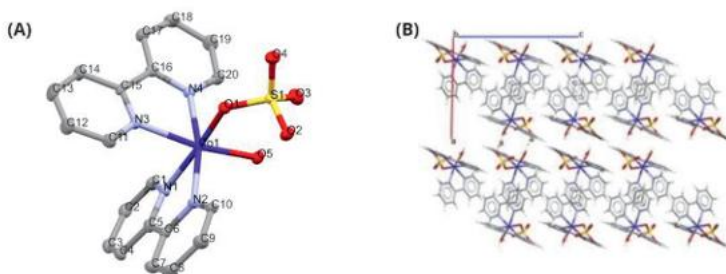
Zastosowanie syntezy solwotermalnej umożliwiło otrzymanie związków koordynacyjnych opartych na jonach kobaltu(II) oraz kobaltu(III) (**Rys. 23**). Otrzymane związki wyizolowano w postaci kryształów, a następnie poddano analizie rentgenowskiej pojedynczych kryształów (XRD) w celu określenia ich struktury molekularnej i parametrów krystalograficznych.



Rys. 23 Struktury chemiczne związków koordynacyjnych kobaltu(II/III) zsyntetyzowanych podczas badań.

Analiza rentgenograficzna związku **Co1** wykazała, że produkt syntezy stanowił związek koordynacyjny Co(II), w którym centrum metalowe jest koordynowane przez dwie grupy 2,2'-bipirydynowe, anion siarczanowy(VI) oraz cząsteczkę wody. Sfera koordynacyjna przyjmuje zniekształconą geometrię oktaedryczną z dwoma ligandami bipirydynowymi w układzie przestrzennym *cis*. Otrzymany związek krystalizuje w grupie przestrzennej jednoskośnej $P2_1/c$ z jedną cząsteczką w jednostce asymetrycznej (ASU) (**Rys. 24A**). Każda cząsteczka kompleksu tworzy centrosymetryczny dimerowy motyw stabilizowany wiązaniami wodorowymi pomiędzy grupami siarczanowymi oraz ligandami wodnymi sąsiednich cząsteczek kompleksu. Ligandy siarczanowe są ponadto zaangażowane w oddziaływania wiązań wodorowych z aromatycznymi fragmentami bipirydyłowymi sąsiednich cząsteczek. Z kolei cząsteczki bipirydyłowe oddziałują również między sobą poprzez efektywne oddziaływania π -stackingowe oraz niektóre kontakty krawędź-powierzchnia.

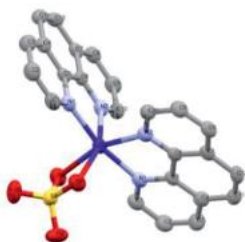
W rezultacie badany związek tworzy warstwową strukturę krystaliczną pokazaną na **Rys. 24B**. W widocznych podwójnych warstwach molekularnych równoległych do płaszczyzny krystalicznej (100) ligandy bipirydyłowe N3, N4 są zgrupowane w ich wewnętrznej części, podczas gdy pozostałe ligandy przyczyniają się do oddziaływań międzywarstwowych.



Rys. 24 (A) Struktura molekularna związku Co1. (B) Układ krystaliczny Co1 wzdłuż osi krystalograficznej Y.

Związek koordynacyjny **Co2** krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej C_2/c , przy czym w jednostce asymetrycznej (ASU) znajduje się połowa cząsteczki

kompleksu oraz silnie zdezorganizowana cząsteczka wody (**Rys. 25**). Kation metalu znajduje się w centrum symetrii i jest koordynowany przez dwa symetrycznie równoważne dwuzębne ligandy 1,10-fenantroliny we wzajemnej orientacji *cis* oraz przez dwa atomy tlenu z grupy siarczanowe. W rezultacie przyjmuje on znacznie zniekształconą geometrię oktaedryczną. W strukturze krystalicznej każda grupa siarczanowa wchodzi w sześć wiązań wodorowych z atomami wodoru aromatycznego z otaczających cząsteczek fenantroliny. Dodatkowo ligandy fenantrolinowe oddziałują ze sobą poprzez efektywne oddziaływania π -stackingowe oraz pewne drugorzędne kontakty dyspersyjne.



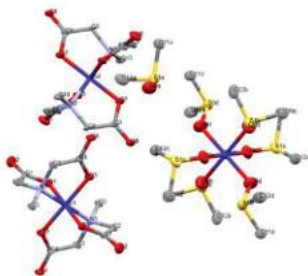
Rys. 25 Struktura molekularna związku Co2.

Związek **Co3** krystalizuje w trygonalnej grupie przestrzennej *P-3*, a w komórce elementarnej znajdują się dwie cząsteczki. Atom centralny, Co(III), jest koordynowany przez trzy ligandy 5-chloro-8-hydroksychinoliny, przyjmując zniekształconą geometrię oktaedryczną (**Rys. 26**). Struktura molekularna związku ujawniła, że ligand hydroksychinolinowy jest nieuporządkowany w dwóch orientacjach, przy czym druga orientacja jest obrócona o 180° względem pierwszej, a zajętość miejsc wynosi 0,64 i 0,36. W związku z tym uzyskane długości wiązań, w tym te z udziałem centrum metalowego, mogą charakteryzować się znaczną niepewnością i należy je traktować z ostrożnością.



Rys. 26 Struktura molekularna związku Co3.

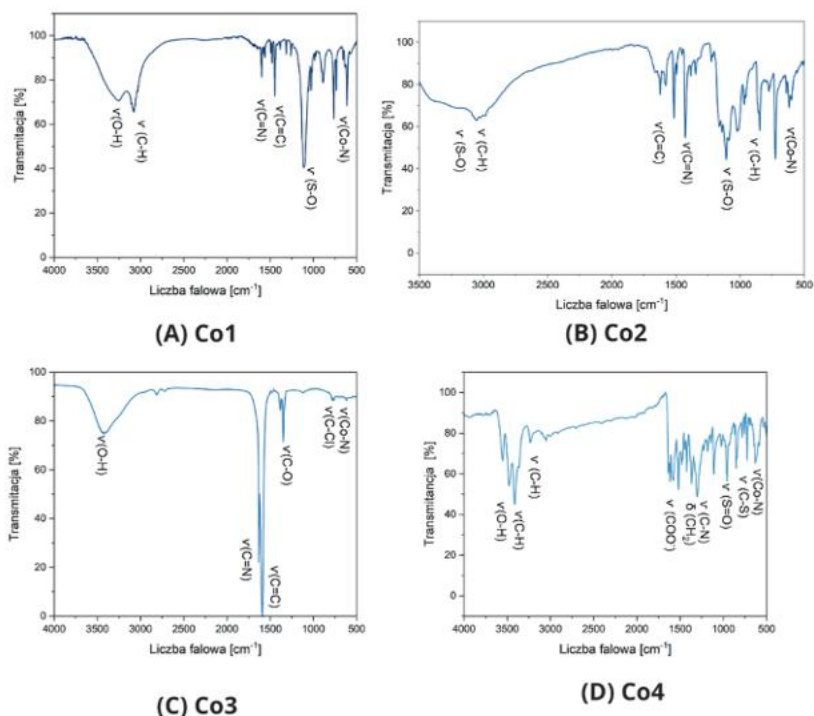
Związek **Co4** krystalizuje w trójskośnej grupie przestrzennej $P\bar{1}$ zawierając jedną cząsteczkę kationu heksa-(dimetylosulfotlenku) Co(II), $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})_6]^{2+}$, dwa aniony di-(N-metyloiminodiacetato) Co(III), $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4)_2]^-$ oraz dwie cząsteczki DMSO w komórce elementarnej (**Rys. 27**). Każda cząsteczka, z wyjątkiem DMSO, jest centrosymetryczna. W cząsteczkach kompleksu centra kobaltu przyjmują geometrię oktaedryczną, podczas gdy stopnie utlenienia atomów Co są potwierdzone przez długości wiązań metal-ligand. W części kationowej centrum Co(II) jest koordynowane przez sześć atomów tlenu pochodzących od cząsteczek DMSO, natomiast w przypadku anionu Co(III) wytwarzane są wiązania koordynacyjne z czterema atomami tlenu z czterech różnych grup karboksylowych oraz z dwoma atomami azotu z dwóch ligandów kwasu N-metyloiminodiacetowego. Cząsteczki w sieci krystalicznej oddziałują głównie poprzez siły elektrostatyczne oraz słabe oddziaływania $\text{C-H}\cdots\text{O}$. Kryształ wykazuje strukturę warstwową, w której aniony tworzą warstwy równoległe do płaszczyzny krystalograficznej (001), naprzemiennie ułożone wzdłuż kierunku [001] z warstwami kationów i DMSO.



Rys. 27 Struktura molekularna związku Co4.

Kompletne dane krystalograficzne dotyczące związków kobaltu(II) oraz kobaltu(III) zestawiono w *Materiałach Uzupełniających* (Tabela S2).

Analiza FTIR potwierdziła struktury otrzymanych związków wyznaczone na podstawie badań XRD, a odpowiadające im widma przedstawiono na **Rys. 28**. Obserwowane pasma umożliwiają identyfikację charakterystycznych grup funkcyjnych obecnych w strukturach badanych kompleksów.



Rys. 28 Widma FTIR zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych kobaltu.

Widmo związku **Co1** wskazuje na obecność charakterystycznych pasm pochodzących od struktury ligandów. Sygnały w zakresie $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ są charakterystyczne dla grupy --OH pochodzącej od cząsteczki wody obecnej w strukturze. W tym samym zakresie mogą również występować słabsze sygnały pochodzące od drgań C--H pierścieni aromatycznych liganda 2,2'-bipirydylowego. Pasma w zakresie $1500\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom szkieletowym pierścieni aromatycznych oraz drganiom rozciągającym wiązań C=N i C=C obecnych w pierścieniach heterocyklicznych [239,240]. Intensywne pasmo zlokalizowane w okolicy 1100 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań S--O anionu siarczanowego(VI) [246].

Na widmie związku **Co2** widoczne są pasma charakterystyczne dla liganda 1,10-fenantrolinowego. Drgania zginające wynikające z wiązań C--H poza płaszczyznę są widoczne w zakresie długości fal $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Pasma przy około 1420 cm^{-1} i 1620 cm^{-1} odpowiadają drganiom wiązania C=C . Natomiast pasmo przy około 1590 cm^{-1} jest charakterystyczne dla wiązania C=N . Przy około 3050 cm^{-1} widoczne jest pasmo odpowiadające drganiom wiązań C--H obecnych w pierścieniach aromatycznych [247]. Jednocześnie widmo charakteryzuje się obecnością pasm o wysokiej intensywności przy 1100 cm^{-1} oraz $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, wynikających z wiązania S--O w grupie siarczanowej [246].

Widmo **Co3** przedstawia pasma o największej intensywności odpowiadające obecności liganda 5-chloro-8-hydroksychinoliny. Przy liczbie falowej około 1570 cm^{-1} , obecne jest pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=N znajdującej się w pierścieniu aromatycznym, natomiast obecność drgań przy 1100 cm^{-1} odpowiada wiązaniom C--O , również obecnym w pierścieniu aromatycznym. Pasma w zakresie $1500\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ wskazują na obecność drgań rozciągających C=C . Pasma widoczne w okolicy 800 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym C--Cl [234–237].

Na widmie **Co4** silne pasma w zakresie $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym skoordynowanych grup karboksylowych

liganda N-metyloiminodiacetanu. Szerokie pasmo w okolicy 3400 cm^{-1} można ponownie przypisać drganiom rozciągającym wiązań alifatycznych C–H. Chociaż w tym obszarze mogą występować również sygnały związane z grupami $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}_3$. Inne pasma o mniejszej intensywności, ponownie związane ze strukturą liganda, obserwuje się w okolicach 3100 cm^{-1} (drgania C–H), 1300 cm^{-1} (drgania CH_2), 1200 cm^{-1} (drgania C–N) [248,249]. Na obecność DMSO w koordynacji i w sieci krystalicznej wskazują pasma rozciągania $\text{S}=\text{O}$ w obszarach $1050\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ i $910\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ oraz drgania C–S w pobliżu 700 cm^{-1} [242,243]. Ponadto ze względu na silną higroskopijność powstałego kompleksu obserwujemy występowanie pasma przy 3000 cm^{-1} , które może pochodzić z zanieczyszczeń wodnych.

Na widmach wszystkich związków kobaltowych w okolicy 550 cm^{-1} można zaobserwować pasmo o niskiej intensywności, które zgodnie z danymi literaturowymi można przypisać wiązaniu Co–N. Natomiast wiązania między kobaltem a tlenem powinny być widoczne w okolicy 450 cm^{-1} , co ponownie wykracza poza zakres pomiarowy [234,236,250].

Dodatkowym potwierdzeniem struktury otrzymanych związków koordynacyjnych były badania UV-Vis w roztworze. Uzyskane widma UV-Vis przedstawiono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S3)*. Maksima absorpcji przedstawione na widmach opisano w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Podsumowanie analizy UV-Vis dla nowo zsyntetyzowanych kompleksów kobaltowych.

ZWIĄZEK	MAKSIMUM ABSORPCJI [nm]
Co1	λ_{max} 520
	λ_{max} 295
Co2	λ_{max} 285
Co3	λ_{max} 285
	λ_{max} 295
Co4	λ_{max} 285

Dodatkowo dla związków **Co1**, **Co2**, **Co4** przeprowadzono analizę z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. Otrzymane widma stanowią dodatkowe

potwierdzenie struktur związków zaproponowanych przez badania XRD. Widma te zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających* (Rys. S4).

Kompleksy $[\text{Co}(\text{ida})(\text{bipy})]\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Co5), $[\text{Co}(\text{oda})(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Co6), $[\text{Co}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Co7) zsyntetyzowano zgodnie z procedurami przedstawionymi w literaturze.

Zgodność otrzymanych struktur z danymi literaturowymi potwierdzono na podstawie analiz FTIR oraz UV-Vis. Otrzymane widma potwierdziły obecność pasm charakterystycznych dla grup funkcyjnych obecnych w strukturach zsyntetyzowanych związków. Dane spektroskopowe dotyczące zsyntetyzowanych związków kompleksowych są zgodne z wartościami podanymi we wcześniejszych publikacjach (Tabela 4).

Tabela 4. Tabela porównawcza danych spektroskopowych uzyskanych w trakcie badania oraz danych literaturowych dla związków kobaltowych.

KOMPLEKS	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE LITERATUROWE		
	ANALIZA UV-Vis	ANALIZA FTIR	ANALIZA UV-Vis	ANALIZA FTIR	LIT.
Co5	λ_{max} 390 290	3500–3300 cm^{-1} $\nu(-\text{OH})$, $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}=\text{C})$ w pierścieniu aromatycznym, 1720–1700 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1610–1540 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{bipy})$, 1400–1300 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{bipy})$, 1300–1200 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N})$, 1270–1150 cm^{-1} , $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{bipy})$, $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Co}-\text{N})$.	-	1614 cm^{-1} , 1381 cm^{-1} , 1590– 1445 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} .	[208]

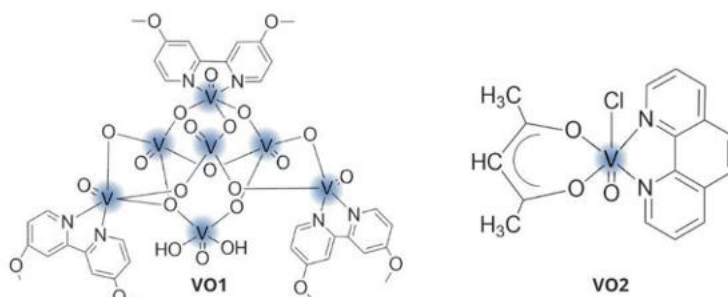
Co6	λ_{max} 370 295	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, ~3100 cm ⁻¹ $\nu(C=C)$ w pierścieniu aromatycznym, 1720–1700 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, ~1500 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, 1270–1150 cm ⁻¹ , ~1000 cm ⁻¹ $\nu(phen)$, $\nu_{as}(O-CH)$, ~545 cm ⁻¹ $\nu(Co-N)$.	-	1656 cm ⁻¹ , 1610 cm ⁻¹ , 1523 cm ⁻¹ , 1500 cm ⁻¹ , 1467 cm ⁻¹ , 1431 cm ⁻¹ , 1357 cm ⁻¹ , 1316 cm ⁻¹ , 1243 cm ⁻¹ , 1220 cm ⁻¹ , 1132 cm ⁻¹ , 1036 cm ⁻¹ , 981 cm ⁻¹ , 925 cm ⁻¹ , 875 cm ⁻¹ , 857 cm ⁻¹ , 792 cm ⁻¹ , 737 cm ⁻¹ , 673 cm ⁻¹ , 650 cm ⁻¹ .	[212]
Co7	λ_{max} 390 290	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, ~3100 cm ⁻¹ $\nu(C=C)$ w pierścieniu aromatycznym, 1720–1550 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ , ~1500 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, ~1000 cm ⁻¹ $\nu(bipy)$, ~530 cm ⁻¹ $\nu(Co-N)$, ~500 cm ⁻¹ $\nu(C-S)$.	-	1587 cm ⁻¹ , 1364 cm ⁻¹ .	[210]

Przeprowadzone badania wykazały, że synteza solwotermalna pozwala na otrzymanie związków kobaltu o różnych stopniach utlenienia oraz zróżnicowanej organizacji przestrzennej. We wszystkich opisanych układach kluczowe znaczenie miały oddziaływania wodorowe oraz oddziaływania π -stackingowe, które stabilizowały strukturę krystaliczną i decydowały o sposobie upakowania cząsteczek. Analizy spektroskopowe potwierdziły obecność charakterystycznych grup

funkcyjnych ligandów oraz były zgodne ze strukturami wyznaczonymi metodą XRD. Otrzymane wyniki pokazują, że związki kobaltu mogą tworzyć zarówno proste kompleksy molekularne, jak i bardziej złożone układy jonowe, co zwiększa ich potencjał zastosowania jako prekatalizatorów.

1.3 Związki koordynacyjne wanadu

Na drodze syntezy solwotermicznej otrzymano także dwa nowe związki wanadu(IV) oraz wanadu(V) (**Rys. 29**). Zsyntetyzowane związki wyizolowano w postaci krystalicznej, a następnie ich struktury określono na podstawie analizy dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów.

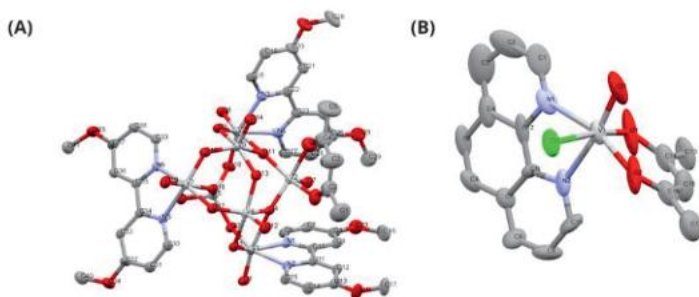


Rys. 29 Struktury chemiczne związków koordynacyjnych wanadu(IV/V) zsyntetyzowanych podczas badań.

Kompleks **VO1** krystalizuje w rombowej grupie przestrzennej $P2_{12121}$ jako nowatorski klaster heptawanadanowy (**Rys. 30a**). Klaster składa się z trzech piramid kwadratowych (VO_5), trzech oktaedrów (VO_4N_2) oraz jednego tetraedru (VO_4). Wskaźnik geometryczny τ_5 , obliczony dla atomów wanadu V2, V4 i V6, potwierdza geometrię piramidy kwadratowej: $\tau_5(V4) = 0,177(11)$, $\tau_5(V2) = 0,06(12)$ oraz $\tau_5(V6) = 0,179(11)$ [251]. Z kolei wskaźnik geometryczny τ_4' , obliczony dla atomu V5, wynosi $0,992(12)$, co wyraźnie wskazuje na geometrię tetraedryczną [252,253]. Odległości wiązania V=O w uzyskanym klastrze wynoszą od $1,585(3)$ Å do $1,616(3)$ Å, co jest porównywalne z wartościami dla końcowych wiązań V=O podanymi w literaturze [254]. Odległości wiązań mostkowych V–O mieszczą się w zakresie od $1,726(2)$ Å do $2,265(2)$ Å, odpowiadając wartościom oczekiwanym dla tego typu wiązań [254].

Odległości V...V różnią się w obrębie opisywanego związku. Najkrótsze odległości V...V obserwuje się w dwóch czteroatomowych pierścieniach (V1O2V4O4 i V3O9V6O11), gdzie odległości V1...V4 wynoszą 3,0398(9) Å, a V3...V6 wynoszą 3,0091(9) Å, co może wskazywać na oddziaływania między dwoma centrami wanadu. Nieco większe odległości występują w pierścieniach sześciocłonowych: V2...V4 (3,1102(9) Å), V2...V6 (3,0999(9) Å), V4...V7 (3,1735(9) Å) oraz V6...V7 (3,1769(9) Å). Podobne odległości V...V, korelacje oraz zależności związane z rodzajem jednostek budulcowych zaobserwowano również w klastrach tlenku wanadu opisanych w literaturze [255,256].

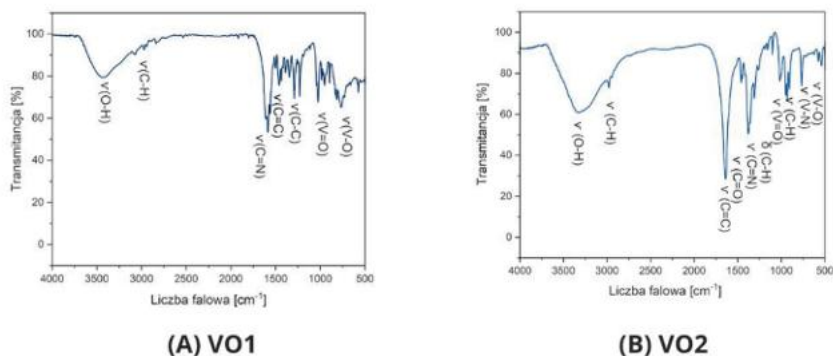
Strukturę krystaliczną związku **VO2** ustalono na podstawie danych dyfrakcyjnych o ograniczonej dokładności (**Rys. 30b**). Ze względu na bardzo małe rozmiary oraz igłowy kształt kryształu dane dyfrakcyjne charakteryzują się niską jakością. Ponadto dla centrum metalicznego (wanadu i jego otoczenia, z wyłączeniem atomów azotu) skonstruowano model nieuporządkowany o współczynniku obsadzenia wynoszącym 70:30. Dla cząsteczki DMSO obecnej w komórce elementarnej skonstruowano również model nieuporządkowany o współczynniku obsadzenia 56:44. Uzyskane dane były jednak wystarczające, aby określić strukturę zsyntetyzowanego związku.



Rys. 30 Struktury molekularne związków (A) VO1. (B) VO2.

Szczegółową charakterystykę krystalograficzną związków wanadu(IV/V) zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających* (**Tabela S3**).

Struktury krystaliczne określone metodą XRD zostały potwierdzone za pomocą analizy FTIR (**Rys. 31**). Analiza uzyskanych widm potwierdziła obecność pasm charakterystycznych dla grup funkcyjnych występujących w strukturach zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych.



Rys. 31 Widma FTIR zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych wanadu.

Widmo związku **VO1** wykazuje charakterystyczne pasma wynikające z obecności liganda opartego na 2,2'-bipirydynie. W zakresie około 3100–2900 cm^{-1} obserwuje się drgania rozciągające wiązań C–H w pierścieniach pirydynowych. Pasma pojawiające się w zakresie 1600–1400 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań C=C, C=N i C–C występujących w pierścieniach heteroaromatycznych. Dodatkowe pasma w pobliżu 2800 cm^{-1} potwierdzają obecność podstawników metoksyowych przyłączonych do układu aromatycznego [238,257,258]. Szerokie pasma w okolicy 3500 cm^{-1} , przypisuje się drganiom rozciągającym O–H skoordynowanych lub sieciowych cząsteczek wody [257].

Na widmie **VO2** widzimy charakterystyczne pasma wynikające z obecności 1,10-fenantroliny, w tym pasma w zakresie 1600–1490 cm^{-1} (drgania C=C i C=N) oraz 850–730 cm^{-1} (drgania C–H). Dodatkowe pasma przypisane ligandowi acetyloacetonianowemu obserwuje się przy około 1590 cm^{-1} , pochodzące od drgań wiązania C=O. Przy 2930 cm^{-1} i 1430 cm^{-1} widoczne są drgania pochodzące z wiązania C–H [259–262]. Szerokie pasmo obserwowane w okolicy 3300 cm^{-1} można przypisać

drzaniom rozciągającym grup hydroksylowych (–OH) związanym z obecnością wody adsorbowanej. Obecność tego pasma jest najprawdopodobniej konsekwencją wysokiej higroskopijności badanego związku, która sprzyja pochłanianiu wilgoci z otoczenia.

Charakterystyczne pasmo w pobliżu $980\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ obecne na obu widmach przypisuje się drzaniom rozciągającym V=O , typowym dla związków tlenowo-wanadowych, podczas gdy pasma o niższej częstotliwości w okolicy $700\text{ i }500\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drzaniom V–N i V–O [263]. Pasma odpowiadające wiązaniu V–Cl , które powinno być obecne na widmie **VO2**, jest niewidoczne w tym zakresie pomiarowym [244].

Badania spektroskopii UV-Vis w roztworze zostały wykonane w celu dodatkowego potwierdzenia struktur zaproponowanych przez XRD. Maksima absorpcji dla opisanych kompleksów przedstawiono w Tabeli 5. Widma UV-Vis dla wszystkich związków zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S5)*.

Tabela 5. Podsumowanie analizy UV-Vis dla nowo zsyntetyzowanych kompleksów wanadowych.

ZWIĄZEK	MAKSIMUM ABSORPCJI [nm]
VO1	λ_{max} 285
VO2	λ_{max} 380 λ_{max} 280

Kompleks **VO2** został również zbadany z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, co dodatkowo potwierdziło strukturę związku. Otrzymane widmo zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S6)*.

Kompleksy **[VO(dipic)(bipy)]·H₂O (VO3)**, **[VO(tda)(bipy)]·1,5 H₂O (VO4)**, **[VO(ida)(bipy)]·2 H₂O (VO5)**, **[VO(oda)(bipy)]·2 H₂O (VO6)**, **[VO(ida)(phen)]·2 H₂O (VO7)**, **[VO(acac)(phen)] (VO8)**, **VO(bipy)SO₄ (VO9)** zsyntetyzowano zgodnie z procedurami przedstawionymi w literaturze. Zgodność struktur otrzymanych związków z danymi literaturowymi potwierdzono na podstawie wyników analiz FTIR oraz UV–Vis. Uzyskane widma wykazały obecność pasm charakterystycznych dla grup

funkcyjnych obecnych w badanych kompleksach. Parametry spektroskopowe zsyntetyzowanych związków są zgodne z danymi opublikowanymi we wcześniejszych pracach (Tabela 6).

Tabela 6. Tabela porównawcza danych spektroskopowych uzyskanych w trakcie badania oraz danych literaturowych dla związków wanadowych.

KOMPLEKS	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE LITERATUROWE		
	ANALIZA UV-Vis	ANALIZA FTIR	ANALIZA UV-Vis	ANALIZA FTIR	LIT.
VO3	λ_{max} 285 380	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, 1610–1540 cm ⁻¹ , ~1500 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, $\nu(bipy)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, 1270–1150 cm ⁻¹ , ~1000 cm ⁻¹ $\nu(bipy)$, ~995 cm ⁻¹ $\nu(V=O)$.	-	1673 cm ⁻¹ , 1333 cm ⁻¹ , 968 cm ⁻¹ .	[205]
VO4	λ_{max} 300	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(-OH)$, ~3100 cm ⁻¹ $\nu(C=C)$ w pierścieniu aromatycznym, 1720–1700 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, 1610–1540 cm ⁻¹ , ~1500 cm ⁻¹ $\nu_{as}(COO^-)$, $\nu(bipy)$, 1400–1300 cm ⁻¹ $\nu_{sym}(COO^-)$, 1270–1150 cm ⁻¹ , ~1000 cm ⁻¹ $\nu(bipy)$, ~990 cm ⁻¹ $\nu(V=O)$, ~500 cm ⁻¹ $\nu_{as}(C-S)$.	-	3500– 3110 cm ⁻¹ , 1615 cm ⁻¹ , 1601 cm ⁻¹ , 1496 cm ⁻¹ , 1471 cm ⁻¹ , 1444 cm ⁻¹ , 1281 cm ⁻¹ , 1235 cm ⁻¹ , 1059 cm ⁻¹ , 1035 cm ⁻¹ , 978 cm ⁻¹ .	[216]
VO5	λ_{max}	3500–3300 cm ⁻¹	-	3544 cm ⁻¹ ,	[264]

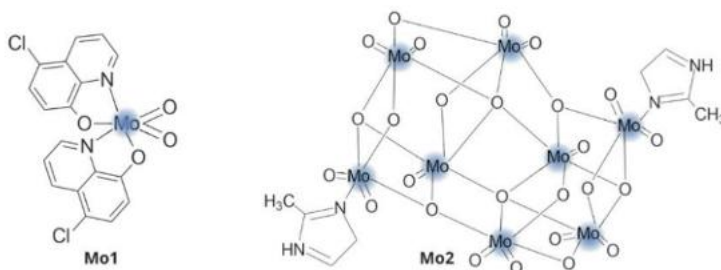
	385 290	$\nu(\text{--OH})$, $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $1610\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{bipy})$, $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$, $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C--N})$, $1270\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{bipy})$, $\sim 985\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{V=O})$.		3303 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1571 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} , 973 cm^{-1} .	
VO6	λ_{max} 400 295	$3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{--OH})$, $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C=C})$ w pierścieniu aromatycznym, $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $1610\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{bipy})$, $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$, $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{bipy})$, $\nu_{\text{as}}(\text{O--CH})$, $\sim 995\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{V=O})$.	-	3556-- 3369 cm^{-1} , 1678 cm^{-1} , 999 cm^{-1} ,	[265]
VO7	λ_{max} 390 275	$3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{--OH})$, $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $1610\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{phen})$, $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$,	-	3231 cm^{-1} , 1627 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} , 972 cm^{-1} .	[265]

		1300–1200 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-N})$, ~1000 cm ⁻¹ $\nu(\text{phen})$, ~970 cm ⁻¹ $\nu(\text{V=O})$.			
VO8	λ_{max} 270 350	3200–3500 cm ⁻¹ $\nu(\text{S-O})$, ~3050 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-H})$, ~1620 cm ⁻¹ $\nu(\text{C=C})$, ~1590 cm ⁻¹ $\nu(\text{C=N})$, ~1420 cm ⁻¹ $\nu(\text{C=C})$, ~1350 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-O})$, 500–1000 cm ⁻¹ $\nu(\text{V-N})$, $\nu(\text{V=O})$.	-	611 cm ⁻¹ , 1500 cm ⁻¹ , 1389 cm ⁻¹ , 1256 cm ⁻¹ , 1212 cm ⁻¹ , 1189 cm ⁻¹ , 1145 cm ⁻¹ , 1101 cm ⁻¹ , 1034 cm ⁻¹ , 923 cm ⁻¹ , 879 cm ⁻¹ , 857 cm ⁻¹ , 768 cm ⁻¹ , 724 cm ⁻¹ , 679 cm ⁻¹ , 657 cm ⁻¹ , 568 cm ⁻¹ .	[216]
VO9	λ_{max} 300 290	3500–3300 cm ⁻¹ $\nu(\text{-OH})$ 3100–2900 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-H})$ 1600–1400 cm ⁻¹ $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=C})$, 1000 cm ⁻¹ $\nu(\text{V=O})$, 600 cm ⁻¹ $\nu(\text{V-O})$.	-	970 cm ⁻¹ .	[217]

Związki wanadu otrzymane w ramach badań wyróżniają się obecnością charakterystycznych motywów oksowanadowych, które zostały potwierdzone zarówno analizą rentgenostrukturalną, jak i metodami spektroskopowymi. Szczególnie istotne jest otrzymanie klastrowych struktur wanadowych, w których różne geometrie koordynacyjne atomów wanadu współistnieją w obrębie jednej architektury. Kluczowym wnioskiem z tej części badań jest to, że układy wanadowe charakteryzują się dużą różnorodnością strukturalną, która może mieć bezpośrednie znaczenie dla ich późniejszej aktywności katalitycznej.

1.4 Związki koordynacyjne molibdenu

Wykorzystanie syntezy solwotermalnej umożliwiło otrzymanie dwóch związków koordynacyjnych zawierających jon molibdenowy(VI) w centrum metalicznym (**Rys. 32**). Kompleksy otrzymano w postaci krystalicznej. Analiza rentgenostrukturalna (XRD) otrzymanych kryształów umożliwiła określenie struktury oraz najważniejszych parametrów krystalograficznych zsyntetyzowanych kompleksów.

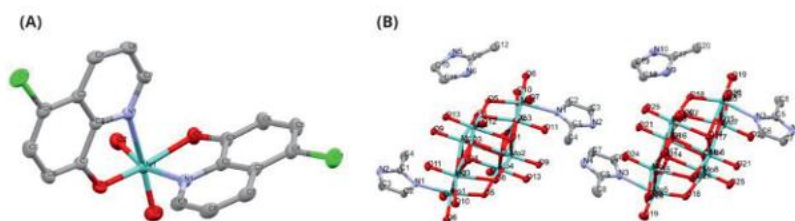


Rys. 32 Struktury chemiczne związków koordynacyjnych molibdenu(VI) zsyntetyzowanych podczas badań.

Związek **Mo1** krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej C_2/c , a w komórce elementarnej znajdują się cztery cząsteczki (**Rys. 33a**). Atom centralny, Mo1, jest koordynowany przez cztery atomy tlenu i dwa atomy azotu, przyjmując zniekształconą geometrię oktaedryczną. Długość wiązania Mo1-O2 wynosi 1,699(14) Å i mieści się w zakresie charakterystycznym dla wiązań podwójnych Mo=O. Natomiast długość wiązania Mo1-O1 wynosząca 1,973(13) Å jest typowa dla wiązania pojedynczego Mo-O. Porównywalne odległości wiązania odnotowano dla kompleksu bis(2-etylo-8-chinolinato)dioksomolibdenu(VI) opisanego w literaturze (odpowiednio 1,968(1) Å i 1,703(1) Å) [266]. Kompleksy heksakoordynacyjne tego typu mogą przyjmować trzy odmiany izomeryczne: N-cis, N-trans oraz N-cis,trans [267].

Związek **Mo2** krystalizuje w trójskośnej grupie przestrzennej $P\bar{1}$, z dwoma cząsteczkami w komórce elementarnej. Analogiczny anionowy klaster molibdenu stabilizowany przez dwie cząsteczki 2-metyloimidazolu, $[(Mo_8O_{26})(C_4H_6N_2)_2]^{4-}$, został szczegółowo opisany i omówiony przez Sarra i współpracowników [268]. Klaster

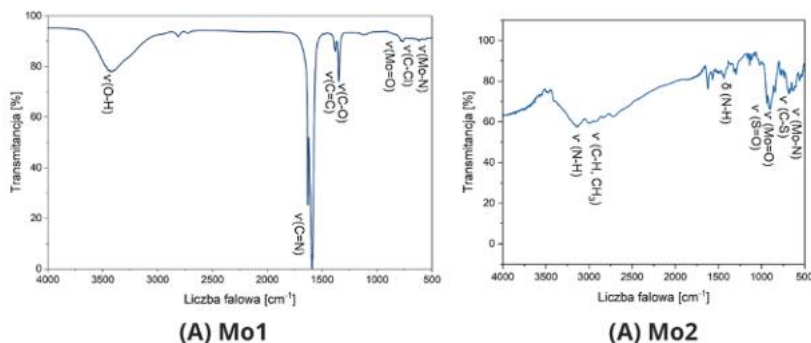
molibdenu opisany w literaturze został zsyntetyzowany w wodzie. Dlatego w komórce elementarnej obecne są nieskoordynowane cząsteczki wody. Natomiast klaster molibdenu w **Mo2** został zsyntetyzowany przy użyciu dimetylosulfotlenku (DMSO) jako rozpuszczalnika, co wyjaśnia obecność nieskoordynowanych cząsteczek DMSO w komórce elementarnej. Ponadto w strukturze krystalicznej obecne są również protonowane kationy 2-metyloimidazolu (**Rys. 33b**), które równoważą ładunek.



Rys. 33 Struktury molekularne związków (A) Mo1 (B) Mo2.

Dane dotyczące struktury krystalicznej związków molibdenu(VI) zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających* (**Tabela S4**).

Wyniki badań rentgenowskich potwierdzono, przeprowadzając badania spektroskopowe FTIR. Otrzymane widma zostały przedstawione na **Rys. 34** i zawierają pasma charakterystyczne dla grup funkcyjnych obecnych w strukturach związków.



Rys. 34 Widma FTIR zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych molibdenu.

Na widmie **Mo1** pasma o największej intensywności odpowiadają obecności ligandu 5-chloro-8-hydroksychinoliny. Pasma przy liczbie falowej około 1570 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym grupy $\text{C}=\text{N}$ znajdującej się w pierścieniu aromatycznym, natomiast obecność drgań przy 1100 cm^{-1} odpowiada wiązaniom $\text{C}-\text{O}$, również obecnym w pierścieniu aromatycznym. Pasma w zakresie $1500\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ wskazują na obecność drgań rozciągających $\text{C}=\text{C}$. Pasma widoczne w okolicy 800 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym $\text{C}-\text{Cl}$ [234–237]. Ponadto ze względu na silną higroskopijność powstałego kompleksu obserwujemy występowanie pasma przy 3000 cm^{-1} , które może pochodzić z zanieczyszczeń wodnych.

Widmo związku **Mo2** wykazuje pasma charakterystyczne dla grup funkcyjnych liganda 2-metyloimidazolu. Powyżej 3100 cm^{-1} widoczne jest rozległe pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym niesubstituowanej grupy $\text{N}-\text{H}$ w 2-metyloimidazolu. Jego obecność potwierdza również pasmo w zakresie 1450 cm^{-1} [232,269]. Pasma w pobliżu 3000 cm^{-1} częściowo pokrywa się z drganiami rozciągającymi wiązań $\text{C}-\text{H}$ grupy metylowej oraz pierścienia imidazolowego [232,269]. W strukturze związku obecna jest również pojedyncza cząsteczka DMSO, co potwierdzają pasma w zakresie $1050\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ (drgania $\text{S}=\text{O}$) oraz około 700 cm^{-1} (drgania $\text{C}-\text{S}$) [242,243].

Na widmach obu związków widoczne są silne pasma obserwowane w okolicy $930\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, które przypisuje się drganiom symetrycznym i asymetrycznym wiązania $\text{Mo}=\text{O}$, typowym dla związków oksomolibdenu(VI). Dodatkowe pasma o niskiej częstotliwości ($\sim 600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) można przypisać drganiom wiązań $\text{Mo}-\text{N}$ i $\text{Mo}-\text{O}$ [261].

W celu dodatkowej weryfikacji proponowanych struktur przeprowadzono pomiary widm UV-Vis dla zsyntetyzowanych związków w roztworze. Uzyskane maksima absorpcji dla badanych kompleksów przedstawiono w **Tabeli 7**. Widma UV-Vis wszystkich otrzymanych związków zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S7)*.

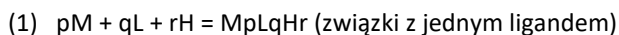
Tabela 7. Podsumowanie analizy UV-Vis dla nowo zsyntetyzowanych kompleksów molibdenowych.

ZWIĄZEK	MAKSIMUM ABSORPCJI [nm]
Mo1	λ_{max} 370
	λ_{max} 295
	λ_{max} 280
Mo2	λ_{max} 285

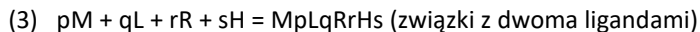
Podsumowując, otrzymane związki molibdenu(VI) potwierdzają zdolność tego metalu do tworzenia stabilnych struktur oksometalicznych o odmiennej organizacji molekularnej. W przypadku **Mo1** kluczowe znaczenie ma obecność wiązań Mo=O oraz zniekształconej geometrii oktaedrycznej, natomiast **Mo2** reprezentuje bardziej rozbudowaną strukturę klastrową. Charakterystyczne pasma FTIR w zakresie odpowiadającym drganiom Mo=O, Mo–O i Mo–N potwierdziły budowę zaproponowaną na podstawie danych XRD. Uzyskane wyniki wskazują, że kompleksy molibdenu mogą stanowić szczególnie interesującą grupę prekatalizatorów ze względu na możliwość stabilizacji różnych środowisk koordynacyjnych wokół centrum metalicznego.

2. Analiza stabilności termodynamicznej oraz stechiometrii nowych związków kompleksowych

Stabilność fizykochemiczna zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych została określona metodą miareczkowania potencjometrycznego w roztworach wodnych. Model teoretyczny zestawiono z wynikami eksperymentalnymi w celu wyznaczenia wartości stałych trwałości powstających kompleksów. W celu obliczenia wartości logarytmów stałych trwałości oraz dopasowania krzywych eksperymentalnych do krzywych teoretycznych wykorzystano program Hyperquad2008 [225]. Do opisu stanów równowagi w roztworach wodnych zastosowano następujący model:



$$(2) \quad \beta_{pqr} = \frac{[M_p L_q H_r]}{[M]^p [L]^q [H]^r}$$



$$(4) \quad \beta_{pqrs} = \frac{[M_p L_q R_r H_s]}{[M]^p [L]^q [R]^r [H]^s}$$

gdzie:

p, q, r, s – współczynniki stechiometryczne reakcji, M – jon metalu, L – ligand pierwszy, R – ligand drugi.

Miareczkowanie potencjometryczne pozwoliło określić stabilność termodynamiczną poszczególnych cząsteczek chemicznych obecnych w roztworze wodnym. W opisanym modelu równowagi uwzględniono tworzenie kompleksów dwuskładnikowych lub trzyskładnikowych (ML, ML₂, ML₃), stałe protonowania powstałych kompleksów (MLH₋₂, MLH₋₁), stałe protonowania ligandów (LH) oraz protolizę dwuwartościowych i trójwartościowych kationów metali (MH₋₁, MH₋₂, MH₋₃). Na podstawie uzyskanych danych dla zsyntetyzowanych kompleksów wyznaczono oraz porównano stałe trwałości wszystkich nowo otrzymanych związków koordynacyjnych (**Tabela 8**).

Tabela 8. Porównanie logarytmów stałych trwałości dla nowo zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych.

ZWIĄZEK KOORDYNACYJNY	UTWORZONY GATUNEK	$\log\beta_{pqr} / \log\beta_{pqrs}$
Ni1	ML ₂	$\log\beta_{120} = 23,05 (\pm 0,02)$
Ni2	ML ₂	$\log\beta_{120} = 24,04 (\pm 0,16)$
Ni3	ML ₂	$\log\beta_{120} = 21,65 (\pm 0,06)$
Ni4	ML	$\log\beta_{110} = 18,34 (\pm 0,05)$
Ni5	MLB ₂	$\log\beta_{1120} = 7,38 (\pm 0,41)$
Co1	ML ₂	$\log\beta_{120} = 21,01 (\pm 0,13)$
Co2	ML ₂	$\log\beta_{120} = 22,66 (\pm 0,13)$
Co3	ML ₃	$\log\beta_{130} = 22,80 (\pm 0,07)$
Co4	ML ₂ B	$\log\beta_{1210} = 30,14 (\pm 0,05)$
VO1	ML	$\log\beta_{110} = 9,81 (\pm 0,18)$
VO2	MLB	$\log\beta_{1110} = 11,35 (\pm 0,09)$
Mo1	ML ₂	$\log\beta_{120} = 30,11 (\pm 0,19)$
Mo2	ML ₂	$\log\beta_{120} = 17,49 (\pm 0,25)$

Pośród związków niklowych najwyższą stabilność termodynamiczną osiągnął układ **Ni2**, zawierający ligand w postaci kwasu nikotynowego. Pozostałe związki

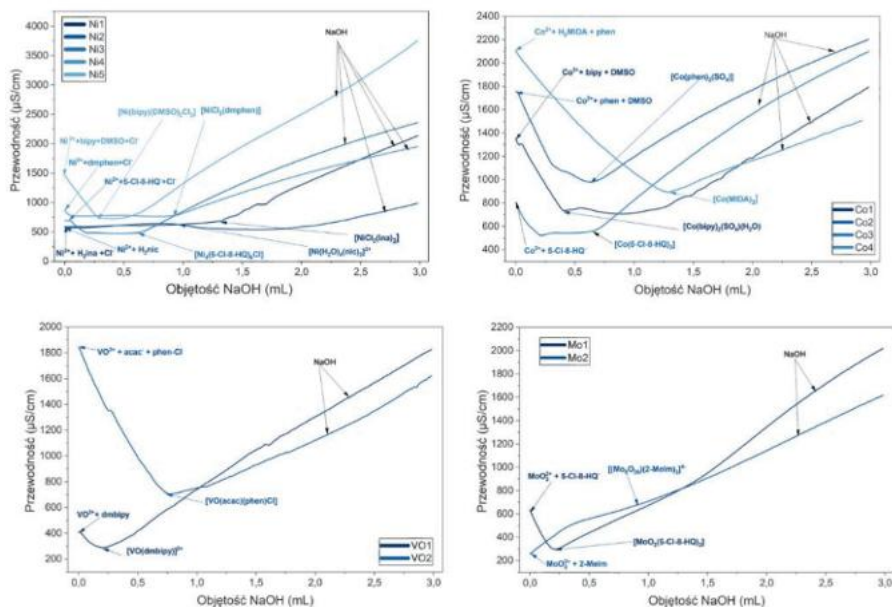
niklu(II) posiadają zbliżone wartości logarytmów stałych trwałości w zakresie $\log \beta = 18,34\text{--}23,05$. Jedynym wyjątkiem jest związek **Ni5**, którego stabilność termodynamiczna jest niższa w porównaniu z pozostałymi badanymi kompleksami. Zjawisko to można prawdopodobnie przypisać obecności tylko jednego liganda chelatującego oraz labilnemu charakterowi pozostałych ligandów koordynujących (DMSO, Cl^-).

Pośród kompleksów opartych na kobaltie najwyższą stabilność osiągnął kompleks **Co4** ($\log \beta = 30,14$). Stabilność pozostałych związków jest do siebie zbliżona i przyjmuje wartości z zakresu $\log \beta = 21,01\text{--}22,80$. Wysoka stabilność **Co4** jest prawdopodobnie związana z obecnością dwóch różnych ligandów chelatujących, co wyróżnia ten związek spośród pozostałych badanych związków kobaltu.

Związek **VO2** wykazuje nieco wyższą stabilność termodynamiczną niż związek **VO1**. Z dużym prawdopodobieństwem jest to ponownie spowodowane występowaniem układu zawierającego dwa ligandy chelatujące o różnorodnej strukturze. Związki wanadowe osiągnęły jednak najniższą stabilność termodynamiczną pośród wszystkich badanych związków koordynacyjnych. Może być to spowodowane łatwością związków wanadowych do udziału w reakcjach utlenienia i redukcji, ich silną zależnością od pH i podatnością na hydrolizę [12,15].

Związki molibdenowe osiągnęły wysoką stabilność termodynamiczną w porównaniu z innymi badanymi kompleksami. Wyższą wartość $\log \beta$ osiągnął związek **Mo1**. Jest on zdolny do tworzenia zamkniętych pierścieni chelatowych, przyczyniając się do zwiększenia trwałości kompleksu.

Stechiometrię związków kompleksowych w roztworach wodnych określono za pomocą miareczkowania konduktometrycznego (**Rys. 35**).



Rys. 35 Krzywe miareczkowania konduktometrycznego dla jonów (A) Ni²⁺, (B) Co²⁺, (C) VO²⁺, (D) MoO₄²⁻ wraz z odpowiednimi ligandami organicznymi.

Wykresy przedstawiają zależność przewodności właściwej od stosunku molowego badanego układu podczas miareczkowania konduktometrycznego w roztworze wodnym. Wszystkie przedstawione krzywe wykazują charakterystyczne minima przewodności, które odzwierciedlają tworzenie się kompleksów koordynacyjnych, czemu towarzyszą zmiany liczby i ruchliwości jonów obecnych w roztworze. Minimum przewodności dla wszystkich związków koordynacyjnych zostało osiągnięte między 0,5 a 1,5 mL dodanej zasady. Zachowanie to wskazuje na silne kompleksowanie między jonami metalu a ligandami, a także na możliwe procesy wymiany ligandów z udziałem innych obecnych w roztworze jonów. Minimum odpowiada punktowi, w którym w roztworze dominują określone formy koordynacyjne.

Po osiągnięciu minimum, przewodność wzrasta z powodu rosnącej liczby jonów wodorotlenkowych w roztworze pochodzących ze środka miareczkującego (wzrost stężenia OH⁻ w miarę dodawania NaOH), co prowadzi również do wzrostu siły

jonowej. Wzrost przewodności, który jest szczególnie wyraźny dla związków **Ni1–Ni5**, **Co1**, **Co3**, **Co2**, **VO1** i **Mo1**, może być związany z tworzeniem się cząsteczek anionowych w wyniku deprotonowania liganda. Jednak interpretację tych zależności należy traktować z ostrożnością, ponieważ same dane konduktometryczne nie pozwalają na jednoznaczną identyfikację poszczególnych cząsteczek w roztworze.

Układy **Ni5**, **Co1**, **Co2**, **Co4**, **VO2** wykazują znacznie wyższą przewodność początkową w porównaniu z pozostałymi układami, co można przypisać obecności łatwo dysocjujących jonów związanych z kompleksem wyjściowym. Ogólna wartość przewodności początkowej zależy od ruchliwości jonów w roztworze.

Przeprowadzone badania stabilności termodynamicznej pozwoliły uzupełnić charakterystykę strukturalną kompleksów o informacje dotyczące ich zachowania w roztworze wodnym. Wyznaczone stałe trwałości oraz określona stechiometria form kompleksowych wskazują, że stabilność badanych układów zależy zarówno od rodzaju centrum metalicznego, jak i od charakteru zastosowanych ligandów. Zestawienie wyników eksperymentalnych z modelem teoretycznym umożliwiło ocenę dominujących form kompleksowych w badanym zakresie pH. Głównym wnioskiem płynącym z tej części badań jest to, że otrzymane kompleksy charakteryzują się trwałością sfery koordynacyjnej wystarczającą do dalszych badań katalitycznych. Jednak ich zachowanie w roztworze może różnić się w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. Ustalona w roztworze wodnym wysoka stała trwałości stanowi miarodajny wskaźnik odporności związku na degradację w środowiskach o słabszych właściwościach koordynujących.

3. Badania aktywności katalitycznej związków kompleksowych w procesach oligomeryzacji

3.1 Oligomeryzacja olefin

Właściwości katalityczne otrzymanych związków koordynacyjnych oceniono, wykorzystując je jako prekatalizatory w procesie oligomeryzacji wybranych olefin. Do badań wybrano cztery monomery: etylen (**Tabela 9**), olefiny z grupami polarnymi (prop-2-en-1-ol, 2-chloroprop-2-en-1-ol) (**Tabela 10**) i norbornen (**Tabela 11**). Jako kokatalizatory (aktywatory) wykorzystano metyloaluminoksan (MAO), trimetyloglin (TMA) i chlorek dietyloglinu (Et_2AlCl). Uzyskane wyniki przedstawiono w **Tabeli 9**, **Tabeli 10** i **Tabeli 11**. W każdej tabeli wyróżniono najwyższą (**kolor niebieski**) oraz najniższą (**kolor pomarańczowy**) wartość aktywności katalitycznej dla danego monomeru w grupie związków zawierających ten sam jon metalu.

Tabela 9. Wyniki procesu oligomeryzacji etylenu.

MONOMER	KATALIZATOR	AKTYWATOR	IŁOŚĆ ^a	AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA ^{b,c}
ETYLEN	Ni1	MAO	0,0619	82,5 ^e
		TMA	0,0519	69,2 ^e
		Et_2AlCl	0,0700	93,3 ^e
	Ni2	MAO	0,0243	32,4 ^e
		TMA	0,0264	35,2 ^e
		Et_2AlCl	0,0130	17,4 ^e
	Ni3	MAO	0,1656	110,4 ^d
		TMA	0,1060	70,6 ^d
		Et_2AlCl	0,0607	40,5 ^d
	Ni4	MAO	0,1958	130,5 ^d
		TMA	0,1296	86,4 ^d
		Et_2AlCl	0,2768	184,5 ^d
	Ni5	MAO	0,1881	125,4 ^d
		TMA	0,0692	46,1 ^d
		Et_2AlCl	0,1321	88,1 ^d
	Ni13	MAO	0,1070	71,3 ^d
		TMA	0,1101	73,4 ^d
		Et_2AlCl	-	-
	Co1	MAO	0,2644	352,6 ^e
		TMA	0,1664	221,8 ^e
		Et_2AlCl	-	-

	Co2	MAO	0,3900	520,0
		TMA	0,1390	185,4
		Et ₂ AlCl	0,0350	46,6
	Co3	MAO	0,1064	70,9 ^d
		TMA	0,0911	60,7 ^d
		Et ₂ AlCl	0,0544	36,2 ^d
	Co4	MAO	0,0702	46,8 ^d
		TMA	0,1062	70,8 ^d
		Et ₂ AlCl	-	-
	Co5	MAO	1,28	1706,6 ^e
		TMA	-	-
		Et ₂ AlCl	-	-
	Co6	MAO	0,60	689,6 ^{e,f}
		TMA	-	-
		Et ₂ AlCl	-	-
	Co7	MAO	1,65	1666,6 ^{e,g}
		TMA	-	-
		Et ₂ AlCl	-	-
	VO1	MAO	0,1281	85,4 ^d
		TMA	0,0150	10,0 ^d
		Et ₂ AlCl	0,0523	34,9 ^d
	VO2	MAO	0,2096	139,7 ^d
		TMA	0,1486	99,1 ^d
		Et ₂ AlCl	0,0345	46,0
	VO3	MAO	1,2800	1137,7 ^{e,h}
		TMA	-	-
		Et ₂ AlCl	-	-
	VO4	MAO	1,25	1262,6 ^{e,g}
		TMA	-	-
		Et ₂ AlCl	-	-
	VO5	MAO	1,33	1477,7 ^{e,i}
		TMA	-	-
		Et ₂ AlCl	-	-
	VO6	MAO	0,77	733,3 ^{e,j}
		TMA	-	-
		Et ₂ AlCl	-	-
	VO7	MAO	0,69	793,1 ^{e,f}
		TMA	-	-
		Et ₂ AlCl	-	-
	VO8	MAO	0,1960	130,6 ^d
		TMA	0,0460	30,7 ^d
		Et ₂ AlCl	0,0900	60,0 ^d
	VO9	MAO	0,1024	136,5
		TMA	0,1133	151,0
		Et ₂ AlCl	-	-
	Mo1	MAO	0,1892	126,1 ^d

		TMA	0,0174	11,6 ^d
		Et ₂ AlCl	0,1797	119,8 ^d
	Mo2	MAO	0,1809	120,6 ^d
		TMA	0,1384	92,3 ^d
		Et ₂ AlCl	-	-

^a masa powstałych oligomerów [g]^b Warunki oligomeryzacji: $3 \cdot 10^{-6}$ mol kompleksu; rozpuszczalnik – toluen (2 mL); Al/M = 1000:1;

temperatura: 50 °C, czas: 0,50 h, ciśnienie etylenu: 0,5 bar

^c aktywność katalityczna [$10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$]^d ciśnienie etylenu: 1 bar^e rozpuszczalnik-toluen (1 mL)/DMSO (1 mL)^f czas oligomeryzacji: 0,58 h^g czas oligomeryzacji: 0,66 h ^h czas oligomeryzacji: 0,75 hⁱ czas oligomeryzacji: 0,60 h ^j czas oligomeryzacji: 0,70 h

Najwyższą aktywność katalityczną w procesie oligomeryzacji etylenu wykazał związek **Co5** aktywowany MAO ($1706,6 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$), natomiast najniższą aktywność zaobserwowano dla związku **VO1** aktywowanego TMA (10,0). Uzyskane wyniki wskazują, że zarówno rodzaj centrum metalicznego jak i zastosowanego aktywatora mają istotny wpływ na przebieg procesu oligomeryzacji etylenu.

W procesie oligomeryzacji etylenu początkowo wykorzystano związki o znanych literaturowo strukturach (**VO3–VO7** oraz **Co5–Co7**). Badanie to pozwoliło sprawdzić, czy istnieje możliwość wykonania tego procesu oraz ustalić warunki, które należy zastosować podczas badań z nowo zsyntetyzowanymi związkami.

Pośród związków niklu najwyższą aktywność katalityczną osiągnięto dla związku **Ni4** z zastosowaniem Et₂AlCl jako aktywatora. Zastosowanie pozostałych aktywatorów również prowadziło do uzyskania dość wysokich wartości aktywności katalitycznej w porównaniu z pozostałymi związkami niklu. Natomiast najniższą aktywność osiągnięto, stosując związek **Ni2** z wykorzystaniem również Et₂AlCl, przy czym porównywalnie niskie wartości uzyskano, stosując inne aktywatory. Wartości wyższe niż $100,0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ osiągnięto jedynie z wykorzystaniem katalizatorów **Ni3**, **Ni4** oraz **Ni5**. Wartości aktywności katalitycznej uzyskane z wykorzystaniem katalizatorów niklowych można określić jako umiarkowane. Analizując wpływ zastosowanego aktywatora, zauważyć można, że TMA prowadzi do niższych aktywności katalitycznych.

Pośród związków kompleksowych opartych na kobaltcie, zastosowanie związków o znanych wcześniej strukturach doprowadziło do znacznie wyższych wartości ($689,6-1706,6 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$), niż w przypadku związków zsyntetyzowanych w badaniu ($36,2-520,0 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$). Pośród nowo zsyntetyzowanych związków najwyższą wartość osiągnięto, stosując **Co2** oraz MAO jako aktywator, natomiast najniższą stosując **Co3** oraz Et_2AlCl jako aktywator. Związki **Co1** i **Co2** wykazywały wyraźnie wyższe aktywności katalityczne niż w przypadku związków **Co3** i **Co4**. Również w tym przypadku zmiana aktywatorów miała drastyczny wpływ na zmiany w aktywnościach katalitycznych.

Podobnie jak w przypadku związków kobaltu, pośród katalizatorów wanadowych te o znanych wcześniej strukturach (**VO3–VO7**) wykazują wyższą aktywność katalityczną (powyżej $730,0 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$). Pośród pozostałych związków wanadu najwyższą aktywność katalityczną osiągnął związek **VO9** przy zastosowaniu TMA jako aktywatora. Porównując dane dotyczące jedynie związków zsyntetyzowanych w badaniu, najwyższą aktywność katalityczną osiągnął związek **VO2**, gdy aktywatorem było MAO. Najniższą aktywność katalityczną pośród wszystkich związków wanadowych osiągnął układ **VO1-TMA**. Po raz kolejny zastosowanie innego aktywatora znacząco wpłynęło na uzyskiwane wartości aktywności katalitycznej.

W przypadku związków koordynacyjnych molibdenu zarówno najniższą, jak i najwyższą wartość aktywności katalitycznej osiągnięto, wykorzystując **Mo1**. Najwyższa wartość została osiągnięta, stosując MAO jako aktywator, natomiast najniższa, stosując TMA. Pomijając najniższą osiągniętą wartość, pozostałe wartości są do siebie zbliżone, niezależnie od zastosowanego aktywatora oraz katalizatora.

Tabela 10. Wyniki procesu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu oraz 2-chloroprop-2-en-1-olu.

MONOMER	KATALIZATOR	AKTYWATOR	IŁOŚĆ ^a	AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA ^{b,c}
PROP-2-EN-1-OL	Ni1	MAO	0,0804	53,6 ^d
		TMA	0,0255	17,0 ^d
	Ni2	MAO	0,0457	30,5 ^d
		TMA	0,0331	22,1 ^d
	Ni3	MAO	0,0347	23,1

		TMA	0,1444	96,2
		MAO	0,1086	72,4
	Ni4	TMA	0,1891	126,1
	Ni5	MAO	0,0963	64,2
		TMA	0,1414	94,2
	Ni13	MAO	0,1890	126,0
		TMA	0,1590	106,0
	Co1	MAO	0,4248	283,2 ^d
		TMA	0,2134	142,3 ^d
	Co2	MAO	0,3760	250,6
		TMA	0,2620	174,6
	Co3	MAO	0,0983	65,5
		TMA	0,1610	107,3
	Co4	MAO	0,1171	78,1
		TMA	0,0793	52,9
	VO1	MAO	0,1062	70,8
		TMA	0,1316	87,7
	VO2	MAO	0,1550	103,3
		TMA	0,0715	47,7
	VO8	MAO	0,1700	113,3
		TMA	0,0450	30,0
	VO9	MAO	0,2879	191,9
		TMA	0,3172	211,4
	Mo1	MAO	0,0888	59,2
		TMA	0,0517	34,5
	Mo2	MAO	0,1617	107,8
		TMA	0,1416	94,4
2- CHLOROPROP -2-EN-1-OL	Ni1	MAO	0,1179	78,6 ^d
		TMA	0,0589	39,3 ^d
	Ni2	MAO	0,1830	122,0 ^d
		TMA	0,1006	67,1 ^d
	Ni3	MAO	0,1835	122,3
		TMA	0,1465	97,7
	Ni4	MAO	0,1968	131,2
		TMA	0,0808	53,9
	Ni5	MAO	0,0867	57,8
		TMA	0,1558	103,8
	Ni13	MAO	0,2490	166,0
		TMA	0,1735	155,6
	Co1	MAO	0,2693	179,5 ^d
		TMA	0,4456	297,1 ^d
	Co2	MAO	0,1230	82,0
		TMA	0,1030	68,6
	Co3	MAO	0,0776	51,7
		TMA	0,2483	165,5

	Co4	MAO	0,0879	58,6
		TMA	0,1731	115,4
	VO1	MAO	0,2043	136,2
		TMA	0,0322	24,8
	VO2	MAO	0,1328	88,5
		TMA	0,1515	101,0
	VO8	MAO	0,2370	158,0
		TMA	0,1230	82,0
	VO9	MAO	0,1205	80,3
		TMA	0,1107	73,8
	Mo1	MAO	0,1729	115,2
		TMA	0,1051	70,1
	Mo2	MAO	0,1870	124,7
		TMA	0,0901	60,1

^a masa powstałych oligomerów [g]

^b Warunki oligomeryzacji: $3 \cdot 10^{-6}$ mol kompleksu; rozpuszczalnik – toluen (2 mL); Al/M = 1000:1; temperatura: 50 °C, czas: 0,50 h,

^c aktywność katalityczna [$10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]

^d rozpuszczalnik-toluen (1 mL)/DMSO (1 mL)

Zarówno w przypadku oligomeryzacji prop-2-en-1-olu, jak i 2-chloroprop-2-en-1-olu, zastosowanie Et_2AlCl jako aktywatora, nie prowadziło do otrzymania produktów. Dlatego jako aktywatory zastosowano jedynie MAO oraz TMA.

W procesie oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymane wartości aktywności katalitycznej nie przekraczały $300,0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Pośród związków niklowych najwyższą wartość wynosiła $126,1 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ i została osiągnięta stosując **Ni4** oraz TMA jako aktywator. Natomiast najniższą wartość została osiągnięta przy zastosowaniu **Ni1**, gdy aktywatorem było TMA. Jedynie zastosowanie związków **Ni4** oraz **Ni13** doprowadziło do otrzymania wartości wyższych niż $100,0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. W przypadku związków koordynacyjnych kobaltu zastosowanie związków **Co1** oraz **Co2** doprowadziło do wyższych wartości aktywności katalitycznej niż w przypadku związków **Co3** i **Co4**. Najwyższą wartość aktywności katalitycznej osiągnięto, stosując **Co1** wraz z MAO jako aktywatorem, natomiast najniższą wartość osiągnięto, stosując **Co4** oraz TMA jako aktywator. Warto również zauważyć, że w przypadku oligomeryzacji prop-2-en-1-olu, żaden z katalizatorów nie wykazywał aktywności katalitycznej niższej niż $50,0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Pośród związków wanadowych najwyższa wartość aktywności katalitycznej została osiągnięta z wykorzystaniem **VO9**, zarówno gdy aktywatorem było MAO, jak i TMA. Natomiast najniższą wartość uzyskano dla związku **VO8** i TMA jako aktywatora. W przypadku związków **VO1** oraz **VO9** zmiana aktywatora nie miała dużego wpływu na aktywność katalityczną. Dla związków **VO8** i **VO2** zmiana aktywatora powodowała natomiast wyraźne zmiany aktywności katalitycznej. W przypadku oligomeryzacji z wykorzystaniem związków molibdenu zastosowanie **Mo2** doprowadziło do uzyskania zdecydowanie wyższych wartości aktywności katalitycznych w porównaniu ze związkiem **Mo1** niezależnie od zastosowanego aktywatora.

W przypadku oligomeryzacji prowadzonej dla 2-chloroprop-2-en-1-olu, osiągnięte wartości również nie przekraczały $300,0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Pośród związków niklowych, podobnie jak w przypadku oligomeryzacji prop-2-en-1-olu, wyższe wartości aktywności katalitycznej osiągnięto, stosując **Ni4** oraz **Ni13**. Najwyższa wartość aktywności katalitycznej została osiągnięta z wykorzystaniem układu **Ni13-MAO**. Pozostałe związki niklowe prowadziły do znacznie niższych aktywności katalitycznych, a najniższa wartość została osiągnięta również z wykorzystaniem **Ni1** oraz TMA.

Pośród związków kobaltowych najwyższa wartość aktywności katalitycznej została osiągnięta z wykorzystaniem **Co1** jako katalizatora oraz TMA jako aktywatora. Ogólnie dla związków kobaltowych przeważnie zastosowanie TMA jako aktywatora prowadzi do wyższych aktywności katalitycznych niż zastosowanie MAO. Jedynym wyjątkiem był związek **Co2**, gdzie zastosowanie zarówno TMA, jak i MAO doprowadziło do porównywalnych aktywności. Najniższą wartość osiągnięto, stosując jako katalizator **Co3**, gdy jako aktywator zastosowano MAO.

Dla związków wanadowych najwyższą wartość aktywności katalitycznej osiągnięto, stosując **VO8** oraz MAO, a najniższą wartość osiągnięto, stosując **VO1** oraz TMA. W przeciwieństwie do oligomeryzacji prop-2-en-1-olu, zmiana aktywatora ma drastyczny wpływ na aktywność katalityczną dla wszystkich związków wanadowych, z wyjątkiem **VO9**.

W związkach molibdenowych zarówno najwyższą, jak i najniższą wartość aktywności katalitycznej osiągnięto przy zastosowaniu **Mo2**. Najwyższa była, gdy aktywatorem był MAO, natomiast najniższa, gdy aktywatorem był TMA. Wartości aktywności katalitycznej, osiągnięte przy zastosowaniu **Mo2**, nieznacznie się różniły. Również w tym przypadku zastosowanie MAO doprowadziło do wyższej aktywności, natomiast zastosowanie TMA spowodowało jej obniżenie.

Tabela 11. Wyniki procesu oligomeryzacji norbornenu.

MONOMER	KATALIZATOR	AKTYWATOR	IŁOŚĆ ^a	AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA ^{b,c}
NORBORNEN	Ni1	MAO	0,0631	42,1 ^d
		TMA	0,0249	16,6 ^d
	Ni2	MAO	0,2656	177,1
		TMA	0,0214	14,3
	Ni3	MAO	0,2360	157,3
		TMA	0,0537	35,8
	Ni4	MAO	0,2013	134,2
		TMA	0,0393	26,2
	Ni5	MAO	0,0538	35,8
		TMA	0,1924	128,3
	Ni13	MAO	0,1154	76,9
		TMA	0,1178	78,5
	Co1	MAO	-	-
		TMA	-	-
	Co2	MAO	0,0520	34,6
		TMA	0,0370	24,6
	Co3	MAO	0,1574	104,9
		TMA	0,0212	14,1
	Co4	MAO	0,0692	46,1
		TMA	0,1072	71,5
	VO1	MAO	0,0114	7,6
		TMA	0,0075	4,9
	VO2	MAO	0,1453	96,9
		TMA	0,1155	77,0
	VO8	MAO	0,1040	69,3
		TMA	0,0620	41,3
	VO9	MAO	0,0577	34,2
		TMA	0,0589	33,9
	Mo1	MAO	0,0851	56,7
		TMA	0,2655	177,0
	Mo2	MAO	0,3294	219,6
		TMA	0,2957	197,1

^a masa powstałych oligomerów [g]^b Warunki oligomeryzacji: $3 \cdot 10^{-6}$ mol kompleksu; rozpuszczalnik – toluen (2 mL); Al/M = 1000:1; temperatura: 50 °C, czas: 0,50 h,^c aktywność katalityczna [$10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]^d rozpuszczalnik-toluen (1 mL)/DMSO (1 mL)

W przypadku oligomeryzacji norbornenu, ponownie zastosowanie Et_2AlCl jako aktywatora nie prowadziło do powstania produktów końcowych. Jako aktywatory zastosowano jedynie MAO oraz TMA.

Pośród związków niklowych zarówno najwyższą, jak i najniższą wartość aktywności katalitycznej osiągnięto z zastosowaniem związku **Ni2**. Najniższą wartość aktywności osiągnięto przy zastosowaniu TMA, natomiast najwyższą stosując MAO jako aktywator. Podobną zależność można zaobserwować dla związków **Ni1**, **Ni3** oraz **Ni4**. Dla związku **Ni5** zależność ta była odwrotna, natomiast dla związku **Ni13** rodzaj aktywatora nie miał wpływu na aktywność katalityczną.

W przypadku związków kobaltowych również najwyższa i najniższa aktywność katalityczna zostały osiągnięte przy zastosowaniu jednego związku, a mianowicie **Co3**. Najwyższa była, gdy aktywatorem było MAO, natomiast najniższa, gdy aktywatorem było TMA. W przypadku związku **Co2** zastosowany aktywator nie miał dużego znaczenia, natomiast przy zastosowaniu **Co4** TMA doprowadziło do wyższej aktywności katalitycznej niż MAO.

W przypadku wszystkich związków wanadowych zastosowany aktywator nie miał dużego wpływu na osiągnięte wartości aktywności katalitycznej. Najwyższa wartość aktywności katalitycznej została osiągnięta z zastosowaniem **VO2-MAO**, a najniższa z zastosowaniem **VO1-TMA**.

Podobnie jak w przypadku oligomeryzacji prop-2-en-1-olu z wykorzystaniem związków molibdenu, zastosowanie **Mo2** doprowadziło do zdecydowanie wyższych aktywności katalitycznych w porównaniu ze związkiem **Mo1** niezależnie od zastosowanego aktywatora.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że badane związki koordynacyjne mogą pełnić funkcję prekatalizatorów w procesach oligomeryzacji różnorodnych olefin, jednak ich skuteczność silnie zależy od rodzaju monomeru, centrum metalicznego oraz

zastosowanego aktywatora. Największe różnice w aktywności obserwowano po zmianie aktywatora, co wskazuje, że etap generowania centrum aktywnego ma kluczowe znaczenie dla przebiegu reakcji. Wyniki tej części badań pokazują, że aktywność katalityczna nie jest cechą wyłącznie samego metalu, lecz wynika ze współdziałania struktury kompleksu, aktywatora i charakteru monomeru.

3.2 Oligomeryzacja izocyjanów

Aktywność katalityczną związków koordynacyjnych badano również w procesie oligomeryzacji izocyjanów. Jako monomer zastosowano izocyjanek cykloheksylu. W przypadku tego procesu zastosowanie aktywatora nie jest konieczne. Na podstawie masy uzyskanych produktów obliczono wydajność procesu (bardziej charakterystyczną dla oligomeryzacji izocyjanów) oraz aktywność katalityczną. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 12. W tabeli wyróżniono najwyższą aktywność katalityczną (**kolor niebieski**) oraz najniższą aktywność katalityczną (**kolor pomarańczowy**).

Tabela 12. Wyniki procesu oligomeryzacji izocyjanu cykloheksylu.

MONOMER	KATALIZATOR	IŁOŚĆ ^a	WYDAJNOŚĆ ^b	AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA ^{c,d}
IZOCYJANEK CYKLOHEKSYLU	Ni1	0,1620	36	1157,1
	Ni2	0,4455	99	3182,1
	Ni3	0,4266	94	3047,1
	Ni4	0,2424	53	1731,4
	Ni5	0,3181	70	2272,1
	Ni6	0,1060	23	757,1
	Ni7	0,2350	52	1678,5
	Ni8	0,0457	10	326,4
	Ni9	0,4047	94	2890,7
	Ni10	0,0370	8	264,3
	Ni11	0,0999	22	713,6
	Ni12	0,1221	27	872,1

^a masa powstałych oligomerów [g]

^b wydajność [%]

^c Warunki oligomeryzacji: $7 \cdot 10^{-5}$ mol kompleksu; rozpuszczalnik – etanol (4 mL); temperatura: 23 °C, czas: 2 h,

^d aktywność katalityczna [$\text{g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]

Najwyższą aktywność katalityczną w procesie oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu osiągnięto dla związku **Ni2** ($3182,1 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), natomiast najniższą dla związku **Ni10** ($264,3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Uzyskane wyniki wskazują na istotny wpływ rodzaju związku koordynacyjnego na przebieg procesu oligomeryzacji izocyjanków. Chociaż aktywność katalityczna była o trzy rzędy wielkości niższa niż w przypadku oligomeryzacji olefin, wydajność była bliska 100%. Nieco niższą, choć również bardzo wysoką aktywność katalityczną oraz wydajność (94%) osiągnięto z zastosowaniem związków **Ni3** oraz **Ni9**.

Pozostałe związki prowadziły do osiągnięcia niższych aktywności katalitycznych oraz wydajności. Umiarkowaną wydajność osiągnięto, stosując związki **Ni4**, **Ni5**, **Ni7**. Natomiast pozostałe związki doprowadziły do aktywności katalitycznej klasyfikowanej jako niska.

W opisanym procesie wykorzystano jedynie związki kompleksowe oparte na jonach niklu(II), ponieważ zgodnie z danymi literaturowymi [270] niemal każdy izocyjanek można polimeryzować przy użyciu związków niklu(II), co zostało dokładnie opisane w części literaturowej (*sekcja 3.2.3*).

Proces oligomeryzacji izocyjanków prowadzono z zachowaniem szczególnej ostrożności, ograniczając narażenie na niebezpieczne opary izocyjanków. Reakcję przeprowadzono w fiolce, szczelnie zamkniętej korkiem i dodatkowo zabezpieczonej parafilmem, co znacznie ograniczało uwalnianie niebezpiecznych oparów poza reaktor. Ilości izocyjanków niezbędne do przeprowadzenia reakcji wprowadzano bezpośrednio do reaktora za pomocą strzykawki. Produkty oligomeryzacji uzyskano w postaci żółto-kremowych proszków, które zgodnie z dostępną literaturą [188] są charakterystyczne dla poli(izocyjanku cykloheksylowego).

Badania oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu wykazały, że analizowane kompleksy mogą być z powodzeniem wykorzystywane do otrzymywania pożądaných oligomerów. Co więcej, proces ten nie wymaga stosowania dodatkowego aktywatora, co jest istotną różnicą w porównaniu z oligomeryzacją olefin, gdzie obecność związków glinoorganicznych była niezbędna do wygenerowania aktywnego układu

katalitycznego. Zasadniczym wnioskiem z tej części badań jest to, że oligomeryzacja izocyjanków stanowi odrębny typ procesu katalitycznego, w którym aktywność kompleksu nie musi być bezpośrednio skorelowana z jego aktywnością w innych procesach oligomeryzacji.

3.3 Kooligomeryzacja olefin

Zsyntetyzowane kompleksy wykorzystano również jako katalizatory w procesie kooligomeryzacji etylenu z norbornenem. Jako aktywator wykorzystano Et_2AlCl . Parametry prowadzenia procesu (odpowiednie stężenie norbornenu, temperatura procesu) zostały zoptymalizowane. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 13. W tabeli wyróżniono najwyższą aktywność katalityczną (kolor niebieski) oraz najniższą aktywność katalityczną (kolor pomarańczowy) spośród wszystkich zastosowanych związków koordynacyjnych.

Tabela 13. Wyniki procesu kooligomeryzacji etylen-norbornen.

MONOMER	KATALIZATOR	AKTYWATOR	IŁOŚĆ ^a	AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA ^{b,c}
ETYLEN-NORBORNEN	Ni1	Et_2AlCl	-	-
	Ni2		-	-
	Ni3		-	-
	Ni4		-	-
	Ni5		0,0027	3,6
	Co1		-	-
	Co2		0,0640	85,2
	Co3		0,0212	28,6
	Co4		-	-
	VO1		0,0167	22,3
	VO2		0,0576	76,8
	Mo1		0,1182	157,6
	Mo2		-	-

^a masa powstałych oligomerów [g]

^b Warunki oligomeryzacji: $3 \cdot 10^{-6}$ mol kompleksu; rozpuszczalnik – toluen (2 mL); $\text{Al/M} = 1000:1$; temperatura: 50 °C, czas: 0,50 h, ciśnienie etylenu: 0,5 bar

^c aktywność katalityczna [$10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$]

Wszystkie nowo zsyntetyzowane podczas badań związki zostały przetestowane w tym procesie, jednak część z nich prowadziła jedynie do otrzymania śladowych ilości

produktów oligomeryzacji lub nie doprowadziła do uzyskania produktów końcowych, pomimo że wykazywały aktywność katalityczną w procesach homooligomeryzacji zarówno etylenu, jak i norbornenu.

Pośród związków, które doprowadziły do otrzymania kooligomerów norbornenu oraz etylenu, najwyższą aktywność katalityczną wykazał związek **Mo1**. Natomiast najniższą aktywność katalityczną osiągnięto przy zastosowaniu związku **Ni5**.

Wszystkie związki koordynacyjne wykazywały stosunkowo niską aktywność katalityczną nieprzekraczającą $200,0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Wiele z zastosowanych kompleksów przyczyniało się do uzyskania wyższych wartości aktywności katalitycznej w procesach homooligomeryzacji tych monomerów.

Wyniki kooligomeryzacji etylenu z norbornenem wskazują, że proces ten jest znacznie bardziej wymagający niż homooligomeryzacja poszczególnych monomerów. Tylko część badanych kompleksów prowadziła do otrzymania produktów, co można wiązać z różnicami w szybkości insercji etylenu i norbornenu, większym zatłoczeniem sterycznym norbornenu oraz konkurencją monomerów o centrum aktywne. Otrzymane wyniki pokazują, że zdolność katalizatora do homooligomeryzacji nie gwarantuje skuteczności w procesie kooligomeryzacji.

3.4 Korelacja pomiędzy strukturą kompleksów a ich aktywnością katalityczną

Jak zostało dokładnie wyjaśnione w części literaturowej, struktura związku koordynacyjnego, a zwłaszcza efekty elektronowe oraz efekty steryczne, mają kluczowy wpływ na aktywność związku w procesach katalitycznych. Porównanie efektów sterycznych oraz elektronowych nowo zsyntetyzowanych związków przedstawiono na **Rys. 36**.

EFEKTY STERYCZNE	EFEKTY ELEKTRONOWE
Ni2 < Ni1 < Ni5 < Ni3 < Ni4	Ni2 < Ni1 < Ni5 < Ni4 < Ni3
Co1 < Co2 < Co4 < Co3	Co1 < Co2 < Co4 < Co3
VO2 < VO1	VO2 < VO1
Mo1 < Mo2	Mo1 < Mo2

Rys. 36 Porównanie efektów sterycznych oraz elektronowych nowo zsyntetyzowanych związków.

Patrząc na całokształt procesów oligomeryzacji olefin z wykorzystaniem związków koordynacyjnych niklu(II) zsyntetyzowanych podczas badania, możemy zauważyć podobny trend zarówno w procesie oligomeryzacji etylenu, jak i prop-2-en-1-olu. W obu tych procesach do najwyższych wartości aktywności katalitycznej pośród związków zsyntetyzowanych w badaniu doprowadził **Ni4**. Prawdopodobnie to wysokie zatłoczenie steryczne tego kompleksu sprawia, że monomery o prostych strukturach (takich jak etylen lub prop-2-en-1-ol) mają znacznie łatwiejszy dostęp do centrum aktywnego niż monomery o bardziej rozbudowanych strukturach (2-chloroprop-2-en lub norbornen). Jednocześnie obecność rozbudowanego otoczenia sterycznego może ograniczać przebieg reakcji ubocznych, co przekłada się na wysoką aktywność katalityczną układu. Potwierdzają to wartości uzyskane dla pozostałych kompleksów niklu. Wraz ze zmniejszeniem zatłoczenia sterycznego wokół centrum aktywnego spada również aktywność katalityczna, zgodnie z trendem **Ni5>Ni3>Ni1>Ni2**.

Dodanie chloru do struktury prop-2-en-1-olu z dużym prawdopodobieństwem powoduje zmianę w tej tendencji. Chlor jest silnym podstawnikiem elektronoakceptorowym, co może sprawiać, że o przebiegu procesu w większym stopniu decydują efekty elektronowe niż steryczne. Właśnie dlatego w procesie oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu najwyższą aktywność katalityczną osiągnął związek o najsilniejszych efektach elektronowych **Ni4**. Wraz ze spadkiem siły tych

efektów spadała również wartość aktywności katalitycznej, zgodnie z trendem **Ni3>Ni5>Ni1**. Wyjątkiem jest tutaj związek **Ni2**, który posiada zarówno najsłabsze efekty elektronowe, jak i najmniejsze zatłoczenie steryczne, a doprowadził do dość wysokich wartości aktywności katalitycznych.

Analizując uzyskane wyniki również w przypadku oligomeryzacji norbornenu, większy wpływ na aktywność katalityczną miały prawdopodobnie efekty elektronowe. W tym przypadku najwyższą aktywność katalityczną osiągnięto stosując związek **Ni2**, który posiada najniższe zatłoczenie steryczne oraz najsłabsze efekty elektronowe. Pomijając ten związek najwyższe wartości aktywności katalitycznej osiągnięto z wykorzystaniem **Ni3**, a spadek siły efektów elektronowych mógł również powodować spadek aktywności katalitycznej.

Wysoka aktywność katalityczna związku **Ni2**, zarówno oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu oraz norbornenu, jest prawdopodobnie związana z czynnikami innymi niż wyłącznie efekty elektronowe oraz steryczne. Nie można jednak wykluczyć wpływu innych parametrów strukturalnych kompleksów, takich jak różnice w geometrii koordynacyjnej, polarności wiązań Ni–N czy stabilności powstających intermedatów katalitycznych.

Porównując otrzymane wartości z wartościami otrzymanymi z zastosowaniem związku **Ni13** (o strukturze opisanej wcześniej w literaturze). Znany kompleks osiągnął najwyższe wartości aktywności katalitycznej w procesach oligomeryzacji prop-2-en-1-olu, 2-chloroprop-2-en-1-olu oraz norbornenu. Jedynym wyjątkiem był proces oligomeryzacji etylenu, w którym osiągnięto nieco niższą wartość niż w przypadku związków zastosowanych w badaniu. W świetle dostępnych danych literaturowych ze względu na rozbudowaną strukturę, obecność tylko ligandów azotowych oraz obecność grup *metoksy*, związek ten posiada najsilniejsze efekty elektronowe, a także bardzo silne, jednak nieco słabsze niż pozostałe związki efekty steryczne. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, wysokie efekty elektronowe wyjaśniają najwyższą aktywność w procesach oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu oraz norbornenu.

Równie wysokie efekty steryczne mogą wyjaśniać wysoką aktywność w procesach oligomeryzacji prop-2-en-1-olu oraz nieco niższą w procesach oligomeryzacji etylenu.

W przypadku oligomeryzacji olefin prowadzonej z udziałem związków kompleksowych kobaltu, wpływ efektów elektronowych oraz sterycznych jest mniej wyraźny niż w przypadku katalizatorów niklowych. Silne oddziaływania elektronowe często współwystępują z wysokim efektem sterycznym, co utrudnia jednoznaczną analizę ich wpływu. W konsekwencji obserwowane trendy nie są tak łatwe do jednoznacznego określenia. W przypadku oligomeryzacji zarówno prop-2-en-1-olu, jak i 2-chloroprop-2-en-1-olu, przy porównywaniu jedynie związków zsyntetyzowanych w badaniu z najwyższymi wartościami aktywności katalitycznej, prowadził związek **Co1**, czyli związek o najniższych efektach zarówno elektronowych, jak i sterycznych. W procesie oligomeryzacji etylenu, do najwyższej aktywności katalitycznej doprowadził związek **Co2**, posiadający równie niskie efekty elektronowe oraz przeszkodę steryczną. Natomiast związek o najsilniejszych właściwościach elektronowych oraz o najwyższym zatłoczeniu sterycznym, **Co3**, doprowadził do najwyższej aktywności w procesie oligomeryzacji norbornenu, w przypadku pozostałych olefin uzyskane wartości były raczej niskie.

Katalizatory **Co3** oraz **Co4** zawierają jony kobaltu na stopniu utlenienia +3, co zgodnie z literaturą powoduje większą stabilność centrum metalicznego. W wyniku czego **Co3** może prowadzić do wyższych wartości aktywności katalitycznych w przypadku monomerów zawierających grupy polarne, w porównaniu z etylenem. Układ **Co4** w procesach oligomeryzacji etylenu oraz prop-2-en-1-olu wykazywał najniższe aktywności katalityczne. Jest to spowodowane prawdopodobnie obecnością dwóch centrów aktywnych o różnym stopniu utlenienia oraz przyporządkowanym im ligandom o różnych właściwościach sterycznych oraz elektronowych.

Kompleksy **Co5–Co7** o znanych literaturowo strukturach osiągnęły znacznie wyższe wartości aktywności katalitycznej, co może wynikać z różnic w warunkach prowadzenia procesu, a zwłaszcza długością trwania procesu. Pośród tych związków najbardziej aktywnym okazał się **Co5**, zawierający w swojej strukturze kwas

iminodioctowy oraz 2,2'-bipirydyna. Na podstawie danych literaturowych można wywnioskować, że związki koordynacyjne zawierające ligandy z atomami donorowymi w formie azotu w swojej strukturze tworzą stabilne związki, często zwiększając aktywność katalityczną. Ponadto 2,2'-bipirydyna, obecna w strukturze związku **Co5** i **Co7**, posiada mniejsze zatłoczenie steryczne względem 1,10-fenantroliny (obecnej w **Co6**), co może ułatwiać dostęp monomeru do centrum aktywnego i zwiększać aktywność. W przypadku tych związków prawdopodobnie połączone efekty elektronowe pochodzące od dwóch ligandów zmieniają wartości aktywności katalitycznej.

W przypadku nowo otrzymanych związków koordynacyjnych wanadu, we wszystkich badanych procesach oligomeryzacji silniejszy okazał się związek **VO2**, charakteryzujący się silniejszymi oddziaływaniami elektronowymi i sterycznymi niż **VO1**. Nie ma to jednak istotnego wpływu na przebieg procesów oligomeryzacji etylenu, prop-2-en-1-olu oraz 2-chloroprop-2-en-1-olu. Natomiast w przypadku oligomeryzacji norbornenu z udziałem **VO1** obserwuje się wyraźnie niższą aktywność, co może wskazywać, że znaczne zatłoczenie w otoczeniu centrum wanadowego utrudnia dostęp monomeru i ogranicza przebieg reakcji. Dodatkowo, kompleks **VO1** jest układem wielordzeniowym, zawierającym siedem centrów metalicznych o zróżnicowanej geometrii oraz liczbach koordynacyjnych, co dodatkowo może utrudniać dostęp monomeru do miejsc aktywnych i może tłumaczyć jego niższą aktywność katalityczną.

Pośród związków o znanych literaturowo strukturach związki **VO3–VO7** również osiągnęły znacznie wyższe wartości aktywności katalitycznej prawdopodobnie ze względu na odmienne warunki prowadzenia procesu (różne czasy prowadzenia reakcji). Pośród tych związków najwyższą aktywność katalityczną osiągnął związek **VO5**, także zawierający kwas iminodioctowy oraz 2,2'-bipirydynę, co ponownie może wynikać z roli połączonych efektów elektronowych i sterycznych obu ligandów i powodować wzrost wydajności prowadzonych procesów. Zmiana atomu donorowego

w ligandzie na taki o wyższej elektroujemności prawdopodobnie powodowała spadek aktywności katalitycznej, dlatego najniższą wartość osiągnięto, wykorzystując **VO6**. Związki **VO8** i **VO9** osiągnęły wartości aktywności katalitycznej nieznacznie wyższe od tych uzyskanych z wykorzystaniem układów wanadowych zsyntetyzowanych podczas badań, co ponownie może wynikać z połączonego na wpływu efektów elektronowych oraz sterycznych. Związek **VO8** posiada strukturę niemal identyczną jak związek **VO2** (różnica dotyczy jednego donora: $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$), co przekłada się na podobne wartości aktywności katalitycznej. Związek **VO9** osiągnął nieco wyższe wartości aktywności katalitycznej co spowodowane jest prawdopodobnie obecnością przeciwjonu w postaci SO_4^{2-} , który stabilizuje otrzymany związek.

W przypadku układów katalitycznych opartych na molibdenie można zauważyć podobny efekt jak w przypadku związków koordynacyjnych wanadu. Związek **Mo2** o silniejszych efektach zarówno elektronowych, jak i sterycznych prowadził do wyższych wartości aktywności katalitycznej niż **Mo1** w przypadku oligomeryzacji prop-2-en-1-olu, 2-chloroprop-2-en-1-olu oraz norbornenu. Wyjątkiem był proces oligomeryzacji etylenu, w którym do wyższych wartości doprowadził **Mo1**. Jednak różnice w aktywności katalitycznej pomiędzy **Mo1** a **Mo2** są bardzo niewielkie. Oba otrzymane kompleksy molibdenu posiadają bardzo silne efekty elektronowe oraz wysokie zatłoczenie steryczne, niezależnie od dokładnej budowy. Interesujący jest jednak fakt, że katalizatory molibdenowe osiągnęły najwyższą aktywność w procesie oligomeryzacji norbornenu, w przeciwieństwie do układów wanadowych. W przypadku pozostałych monomerów otrzymane wartości były zbliżone niezależnie od zastosowanego aktywatora.

Związek **Mo2** również posiada kilka centrów metalicznych, a każde z nich posiada taki sam stopień utlenienia oraz liczbę koordynacyjną, co prawdopodobnie nie powoduje drastycznych spadków aktywności katalitycznej.

Biorąc pod uwagę samą różnicę w rodzaju metalu w centrum, zgodnie z doniesieniami literaturowymi, katalizatory kobaltowe charakteryzują się wysoką reaktywnością oraz łatwością w wymianie ligandów, co może powodować dobrą

stabilizację produktów przejściowych Co-alkil i może prowadzić do szybkiego uwalniania produktu oraz szybkiej regeneracji centrum aktywnego [271,272]. Jednocześnie tłumacząc wysokie wartości aktywności katalitycznej osiągane przez te związki. Katalizatory niklowe osiągają niższe aktywności katalityczne, co może wynikać z zbyt silnych wiązań metal-alkil, i jednocześnie może obniżać całkowitą szybkość reakcji. Wanad jako pierwiastek jest bardzo reaktywny, jednak jego centra aktywne bywają niestabilne, co może mieć wpływ na szybką dezaktywację, redukcję lub utlenienie centrum aktywnego oraz tworzenie nieaktywnych agregatów [273,274]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi katalizatory molibdenowe tworzą bardzo stabilne kompleksy tlenowe [275,276], jednak mogą słabiej uczestniczyć w klasycznej insercji, często dając dość niską aktywność [277].

Porównując całokształt przeprowadzonych procesów oligomeryzacji olefin, to właśnie katalizatory kobaltowe okazały się najbardziej aktywne zarówno w oligomeryzacji etylenu, jak i prop-2-en-1-olu oraz 2-chloroprop-2-en-1-olu. Natomiast do najniższych wartości aktywności katalitycznej w tych procesach prowadziły katalizatory molibdenowe. Porównując katalizatory o umiarkowanej aktywności katalitycznej, można zauważyć, że katalizatory niklowe okazały się bardziej aktywne w przypadku oligomeryzacji olefin o prostszych strukturach, takich jak etylen oraz prop-2-en-1-ol, natomiast katalizatory wanadowe wykazywały wyższą aktywność w procesie oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu.

W przypadku oligomeryzacji norbornenu, sytuacja okazała się odmienna, ponieważ to katalizatory molibdenowe wykazywały najwyższą aktywność katalityczną, a katalizatory wanadowe najniższą. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi norbornen sam w sobie jest silnie reaktywnym monomerem, dlatego nie potrzebuje wysoce reaktywnych centrów aktywnych [278]. Molibden bardzo łatwo tworzy wieloaktywne centra koordynacyjne, co może stabilizować różne stany przejściowe [18,279] i może pozwalać na insercję zatłoczonych monomerów, takich jak norbornen, nie ulegając dezaktywacji z taką łatwością jak w przypadku innych monomerów. Katalizatory wanadowe są bardzo reaktywne, w wyniku czego w reakcji

z norbornenem może dochodzić do nadmiernej polimeryzacji oraz dezaktywacji, z czego może wynikać szybka utrata centrów aktywnych i niska aktywność katalityczną.

Zastosowany aktywator miał duży wpływ na otrzymywane wartości aktywności katalitycznej. W niektórych przypadkach zmiana aktywatora powodowała spadek aktywności katalitycznej do połowy wartości. Jednak na podstawie przeprowadzonych eksperymentów trudno określić jasny trend wyjaśniający, który aktywator i dlaczego prowadził do wyższych wartości aktywności katalitycznej. Żeby określić dokładny wpływ rodzaju zastosowanego aktywatora na otrzymywane wartości aktywności katalitycznej, konieczne jest teoretyczne lub eksperymentalne wyznaczenie mechanizmu aktywacji dla każdej z reakcji, co nie było głównym celem badań. Jednak analizując wszystkie przeprowadzone procesy, możemy zauważyć, że w większości przypadków to MAO prowadziło do wyższych wartości aktywności katalitycznej. Zgodnie z literaturą [280] niższe wartości uzyskane przy użyciu TMA dla niektórych procesów wynikają z silniejszych właściwości redukujących TMA w porównaniu z innymi aktywatorami.

Pośród związków zsyntetyzowanych w badaniu najwyższą aktywność katalityczną oraz wydajność w procesie oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu osiągnięto z zastosowaniem **Ni2**. Równie wysoką aktywność oraz wydajność osiągnięto z zastosowaniem związku **Ni3**. Obserwowana wyższa aktywność związków **Ni2** oraz **Ni3**, zawierających koordynowane cząsteczki wody, może być związana z odmiennym charakterem ligandów obecnych w sferze koordynacyjnej niklu. Obecność cząsteczek wody zamiast DMSO może wpływać na labilność kompleksu, dostępność centrum metalicznego oraz sposób oddziaływania z cząsteczką izocyjanku cykloheksylu. Natomiast silnie koordynujące cząsteczki DMSO mogą stabilizować strukturę kompleksu i ograniczać dostęp substratu do centrum aktywnego, co może tłumaczyć niższą aktywność katalityczną związków **Ni1**, **Ni4** i **Ni5**. W analizowanym zbiorze związków nie zaobserwowano jednoznacznej zależności między prostymi

cechami sterycznymi/elektronowymi ligandów a aktywnością w oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu.

Porównując aktywności katalityczne oraz wydajności otrzymane z wykorzystaniem związków o znanych wcześniej strukturach (**Ni6–Ni12**), najwyższą wartość aktywności katalitycznej otrzymano z wykorzystaniem związku **Ni9**, natomiast do najniższej aktywności oraz wydajności pośród wszystkich związków doprowadził związek **Ni10**. Wszystkie związki literaturowe zawierały w swojej strukturze wodę. Dlatego w tym przypadku, większe znaczenie niż otoczenie koordynacyjne związku miał wpływ efektów elektronowych oraz sterycznych. Związki zawierające tlen jako atom donorowy (**Ni7**, **Ni9**) wykazywały wyższą aktywność katalityczną, w porównaniu ze związkami zawierającymi siarkę lub azot. Wraz ze wzrostem elektroujemności atomu donorowego spadała zdolność zastosowanych kompleksów do katalizowania reakcji oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu. Wyjątkiem jest tutaj związek **Ni10**, który wykazał najniższą aktywność katalityczną. W przypadku tego związku jednym z możliwych wyjaśnień jest połączenie niskiej elektroujemności atomu donorowego oraz umiarkowanej przeszkody sterycznej liganda pomocniczego, które skutkuje obniżeniem efektywności.

W procesie kooligomeryzacji testowane były jedynie związki zsyntetyzowane podczas badania. Niestety, tylko niektóre z nich doprowadziły do powstania pożądaných produktów. Pozostałe kompleksy, chociaż wykazywały aktywność w procesie homooligomeryzacji zarówno etylenu, jak i norbornenu, prowadziły jedynie do otrzymania śladowych ilości produktów końcowych w procesie kooligomeryzacji tych monomerów. Jednym z możliwych wyjaśnień tego efektu są przyczyny mechanistyczne, takie jak różne szybkości insercji monomerów, większa objętość steryczna norbornenu względem etylenu, konkurencja o miejsce koordynacyjne oraz zmiany mechanizmu propagacji [281,282]. Najczęstszą przyczyną jest prawdopodobnie fakt, że centrum aktywne powstałe po insercji jednego monomeru nie jest wystarczająco reaktywne wobec drugiego monomeru [281,282].

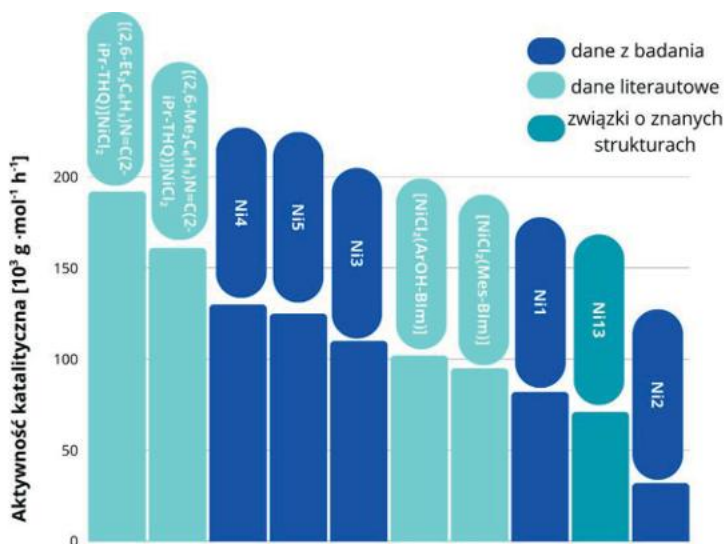
Pośród związków, które doprowadziły do otrzymania produktów, najwyższą aktywność katalityczną osiągnął związek **Mo1**, natomiast najniższą **Ni5**. Jest to prawdopodobnie związane z reaktywnością samego centrum aktywnego, a nie z efektami sterycznymi lub elektronowymi ligandów. Molibden bardzo łatwo tworzy wieloaktywne centra koordynacyjne, co prawdopodobnie okazało się również kluczowe w procesie homooligomeryzacji norbornenu. Jednym z możliwych wyjaśnień jest stabilizacja różnych stanów przejściowych, co pozwala na krzyżową insercję obu monomerów. Z dużym prawdopodobieństwem związki wanadu są bardzo reaktywne, dlatego zastosowanie obu związków doprowadziło do powstania kooligomerów. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi związki kompleksowe zarówno niklu, jak i kobaltu są bardziej stabilne i mniej podatne na utlenianie, co prawdopodobnie prowadzi do niższej aktywności katalitycznej oraz trudności w katalizowaniu reakcji kooligomeryzacji.

Analiza zależności struktura-aktywność potwierdza, że właściwości katalityczne badanych kompleksów są wynikiem nakładania się kilku czynników: rodzaju centrum metalicznego, geometrii koordynacyjnej, właściwości elektronowych ligandów, efektów sterycznych oraz sposobu aktywacji. Najważniejszym wnioskiem jest to, że projektowanie efektywnych katalizatorów wymaga jednoczesnego uwzględnienia struktury kompleksu, charakteru konkretnego monomeru oraz rodzaju procesu, w którym układ katalityczny ma brać udział.

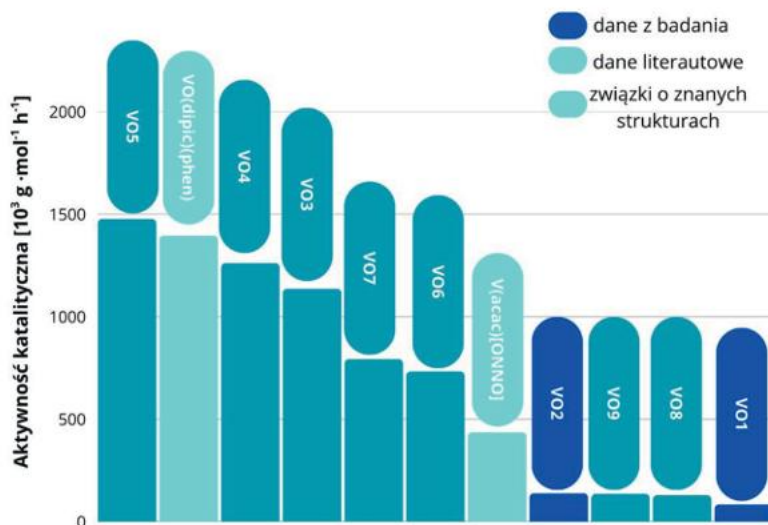
3.5 Analiza porównawcza z danymi literaturowymi

Uzyskane wartości aktywności katalitycznej porównano z danymi dotyczącymi związków o podobnych strukturach opisanych w literaturze. Najwięcej przykładów wykorzystania związków koordynacyjnych jako katalizatorów można znaleźć w procesie oligomeryzacji etylenu. Szczególnie szeroko zbadane zostały układy wanadowe, kobaltowe oraz niklowe. Porównując dane przedstawione w literaturze ze związkami niklu, wanadu oraz kobaltu wykorzystanymi podczas badań (**Rys. 37–39**), możemy zauważyć, że zarówno związki niklowe, wanadowe, jak

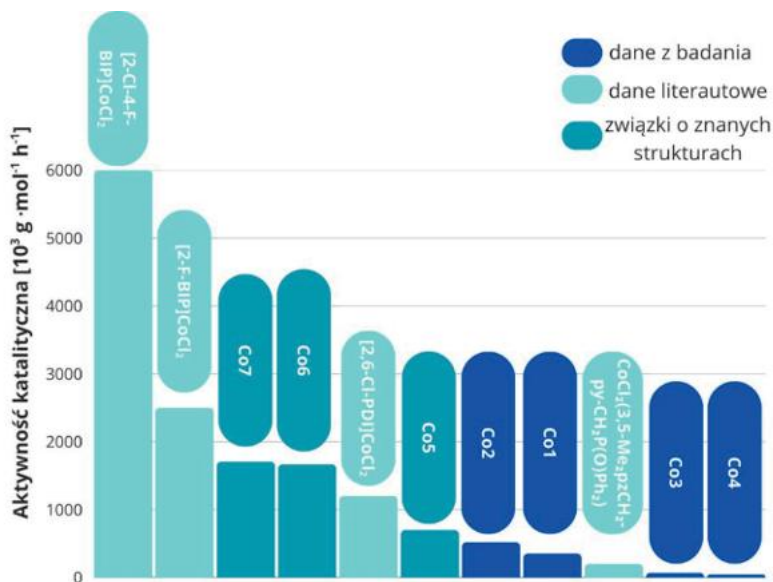
i kobaltowe wykazują wartości porównywalne do związków opisywanych w literaturze. Literatura obejmuje jednak również układy, zwłaszcza wanadowe, których aktywność katalityczna jest znacznie wyższa. Przykładem mogą być $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{N-oxide-4-phenylpyridine})]$ posiadający aktywność równą $46,7 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ lub *cis/trans*- $[\text{VO}-(\text{acac})_2(3\text{-ppy})]$ wykazujący aktywność równą $20,1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ [283,284]. Należy jednak podkreślić, że związki te wykorzystywane są w procesach polimeryzacji, a nie oligomeryzacji etylenu.



Rys. 37 Porównanie aktywności katalitycznej związków niklowych przedstawionych w niniejszym badaniu w procesie oligomeryzacji etylenu z danymi z literatury [285,286].

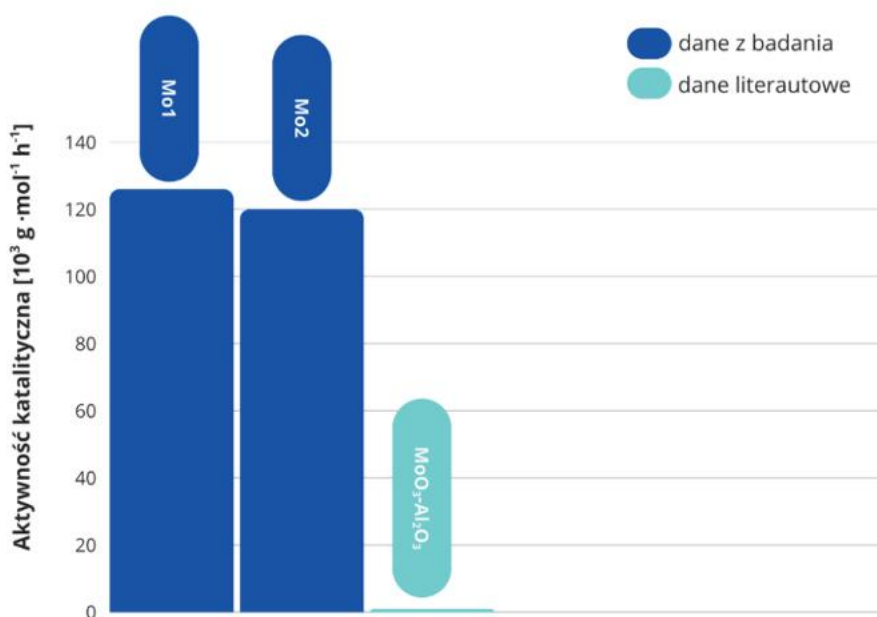


Rys. 38 Porównanie aktywności katalitycznej związków wanadowych przedstawionych w niniejszym badaniu w procesie oligomeryzacji etylenu z danymi z literatury [287,288].



Rys. 39 Porównanie aktywności katalitycznej związków kobaltowych przedstawionych w niniejszym badaniu w procesie oligomeryzacji etylenu z danymi z literatury [289–291].

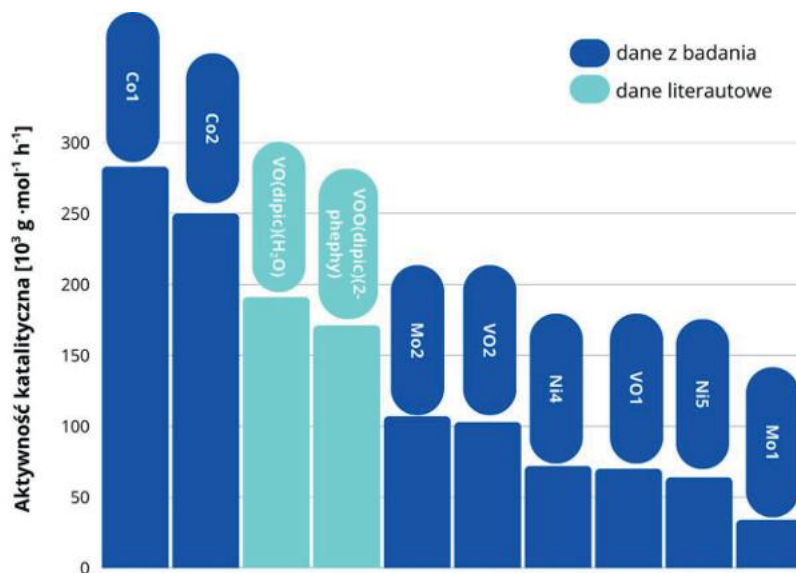
Należy również podkreślić, że trudno jest znaleźć doniesienia dotyczące kompleksów molibdenu wykorzystywanych w procesach oligomeryzacji lub polimeryzacji etylenu. Opisane w literaturze kompleksy molibdenu, wykorzystywane są raczej w reakcjach metatezy olefin. Grupa naukowa z Japonii [277] wykorzystywała związek molibdenu osadzony na tlenku glinu w procesie oligomeryzacji etylenu, jednak osiągnięta aktywność katalityczna była znacznie niższa w porównaniu ze związkami wykorzystanymi w niniejszych badaniach (**Rys. 40**).



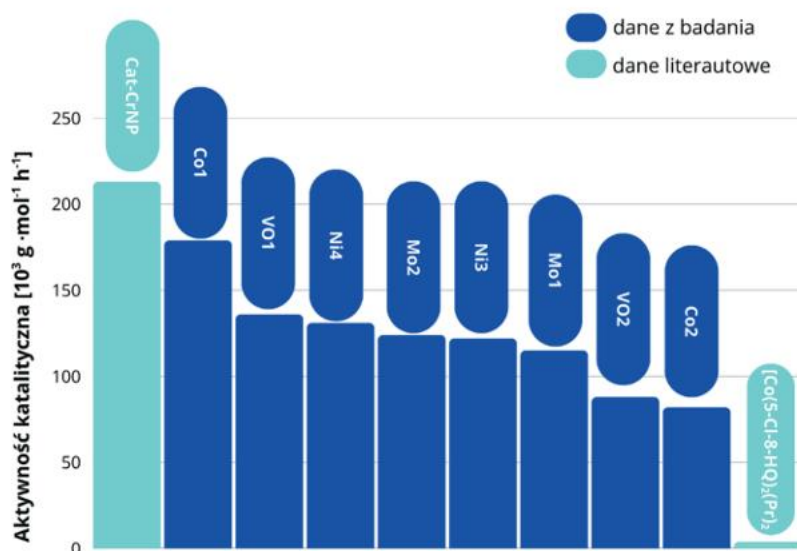
Rys. 40 Porównanie aktywności katalitycznej związków molibdenowych przedstawionych w niniejszym badaniu w procesie oligomeryzacji etylenu z danymi z literatury [277].

W przypadku olefin innych niż etylen liczba dostępnych danych również jest niska. Opisano jedynie kilka związków wanadu [207,292], kobaltu [234] oraz chromu [293]. W procesie oligomeryzacji prop-2-en-1-olu oraz 2-chloroprop-2-en-1-olu opisane w literaturze związki wykazują podobne wartości aktywności katalitycznej (**Rys. 41–42**). W zależności od dokładnej struktury katalizatora różnice aktywności wynoszą od 80 do 100 jednostek. Ogólnie rzecz biorąc, dostępność danych porównawczych

dotyczących procesów oligomeryzacji olefin, zwłaszcza zawierających grupy polarne, pozostaje ograniczona, co podkreśla nowatorski charakter niniejszych badań oraz potrzebę dalszych systematycznych analiz.

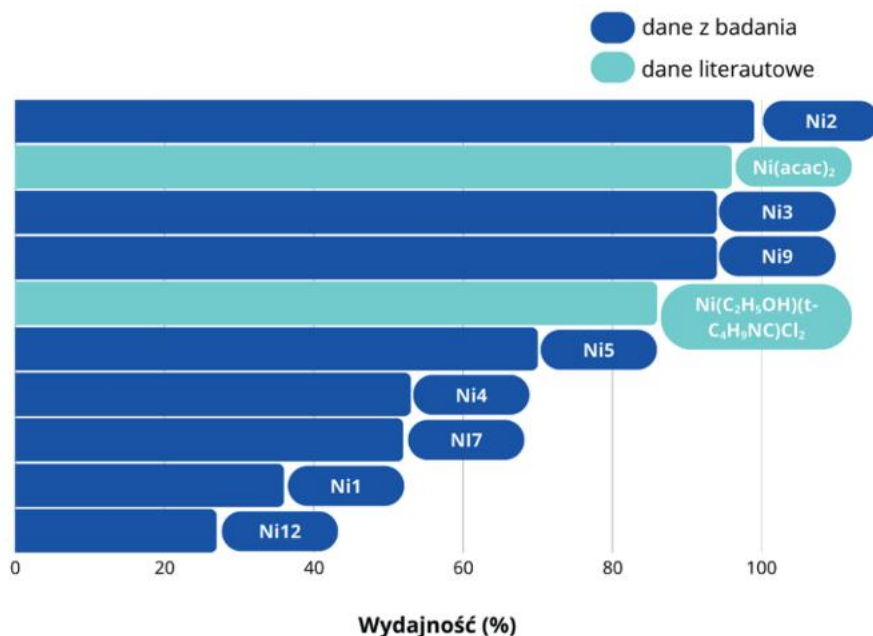


Rys. 41 Porównanie aktywności katalitycznej wszystkich związków koordynacyjnych zsyntetyzowanych w badaniu w procesie oligomeryzacji prop-2-en-1-olu z danymi z literatury [207,292].



Rys. 42 Porównanie aktywności katalitycznej wszystkich związków koordynacyjnych zsyntetyzowanych w badaniu w procesie oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu z danymi z literatury [234,293].

Porównując wydajność procesu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu z danymi literaturowymi [188] (Rys. 43), związek **Ni2** prowadzi do wyższych wydajności niż dotychczas stosowane katalizatory. Również związki **Ni3** oraz **Ni9** prowadzą do wysokich wydajności, porównywalnych z tymi osiąganymi dotychczas. Pozostałe związki koordynacyjne niklu(II) prowadzą do umiarkowanych wydajności (8–70%), które są niższe niż wartości przedstawiane do tej pory. Ponownie jednak w literaturze brakuje informacji na temat aktywnych katalizatorów wykorzystywanych w reakcjach oligomeryzacji i polimeryzacji izocyjanków.



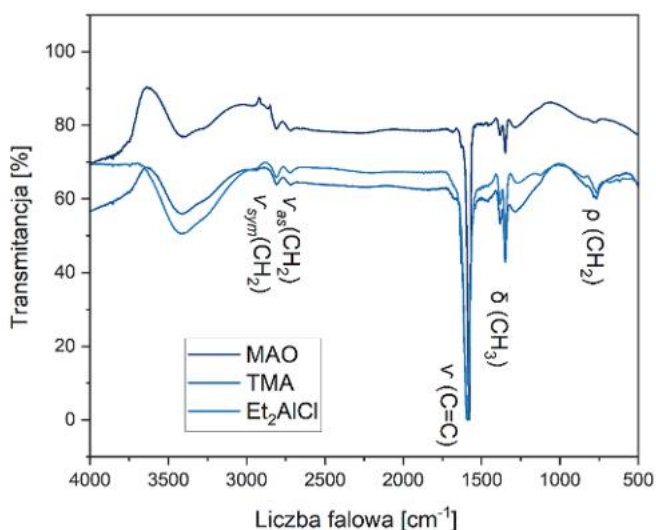
Rys. 43 Porównanie wydajności reakcji oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu związków przedstawionych w niniejszym badaniu z danymi z literatury [188].

Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi pokazuje, że badane kompleksy osiągają aktywności katalityczne porównywalne z wieloma znanymi układami koordynacyjnymi, chociaż w literaturze opisano również katalizatory o znacznie wyższej aktywności. Szczególne znaczenie mają jednak nie tylko bezwzględne wartości aktywności, ale również możliwość powiązania ich ze strukturą kompleksu, typem aktywatora i rodzajem monomeru. Otrzymane wyniki rozszerzają wiedzę o zastosowaniu kompleksów Ni, Co, V i Mo w procesach oligomeryzacji, zwłaszcza w odniesieniu do mniej typowych monomerów. Najważniejszym wnioskiem jest to, że nowe układy katalityczne nie tylko wykazują aktywność, ale również pozwalają analizować zależności strukturalne istotne dla dalszego projektowania katalizatorów.

4. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz użytkowych otrzymanych produktów oligomeryzacji

4.1 Oligomery etylenu

Dla otrzymanych produktów oligomeryzacji przeprowadzono analizę FTIR. Przykładowe widmo produktu oligomeryzacji etylenu przedstawiono na **Rys. 44**. Szczegółowe widma każdego z otrzymanych produktów można znaleźć w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S8–S11)*. Uzyskane widma FTIR potwierdzają strukturę otrzymanych oligomerów oraz obecność pasm charakterystycznych dla grup funkcyjnych występujących w omawianych oligomerach.



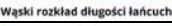
Rys. 44 Przykładowe widma FTIR produktów oligomeryzacji etylenu otrzymanych w procesie katalizowanym przez VO₂.

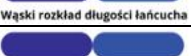
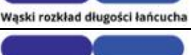
W przypadku oligomeryzacji etylenu rodzaj zastosowanego katalizatora oraz aktywatora nie wpływa na wygląd przedstawionych widm. Na widmach produktów oligomeryzacji etylenu pasma pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup –CH₂ widoczne są w okolicy 2900 cm⁻¹. Pik położony około 2800 cm⁻¹ odpowiada symetrycznym drganiom rozciągającym tej samej grupy. Natomiast przy liczbie

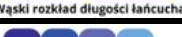
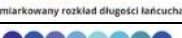
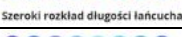
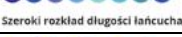
falowej około 1600 cm^{-1} obserwuje się pasma pochodzące od drgań wiązań $\text{C}=\text{C}$ obecnych na nienasyconych końcach łańcuchów. Pasma w zakresie $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ potwierdzają obecność drgań deformacyjnych grup $-\text{CH}_3$ znajdujących się na końcach łańcuchów oligomerów. Przy $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ oraz $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ występują pasma przypisywane drganiom kołyszącym grup $-\text{CH}_2$. Ponadto każde widmo wykazuje pasmo o wysokiej intensywności w okolicy 3400 cm^{-1} , które nie jest typowe dla struktury analizowanych oligomerów. Pojawienie się tego pasma może wynikać z różnych czynników, takich jak oddziaływania między łańcuchami polietylenowymi lub obecność zanieczyszczeń zawierających grupy $-\text{OH}$.

Rozkład długości łańcuchów oligomerów oraz masy produktów przypisanych do poszczególnych fragmentów zbadano za pomocą analizy MALDI-TOF-MS. Uzyskane widma pozwoliły określić liczbę powtarzalnych jednostek tworzących oligomer. Obserwowane przyrosty masy potwierdzają wzrost łańcuchów oligomerowych. Uzyskane dane podsumowano w Tabeli 14.

Tabela 14. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS produktów oligomeryzacji etyleny.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	LICZBA JEDNOSTEK POWTARZALNYCH	ROZKŁAD DŁUGOŚCI ŁAŃCUCHÓW
Ni1	MAO	13,21,30	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	13,15,20,25,30	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	Et_2AlCl	20,30,41,51,57	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Ni2	MAO	11,12	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	13,21,27	 Wąski rozkład długości łańcucha
	Et_2AlCl	13,21,31,41	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Ni3	MAO	18,20,25,27,31, 37,41,47,51,57	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	17,20,23,27,31, 37,47,57	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	Et_2AlCl	18,20,25,42,50, 57,65	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Ni4	MAO	17,22,25,34, 43,45,48,74	 Szeroki rozkład długości łańcucha

	TMA	17,19,22,26,27, 34, 37,38,43,48	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	Et ₂ AlCl	17,18,22,26, 34,43,48	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Ni5	MAO	20,23,27,34,41, 48,55,62	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	21,25,28,35,41, 48,55,62	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	Et ₂ AlCl	11,14,15,20	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Ni13	MAO	11,14,18	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	11,14,18,20	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Co1	MAO	26,27,30,37,42,50	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	25,29,33,35,38,43	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Co2	MAO	14,23,31	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	9,16	 Wąski rozkład długości łańcucha
	Et ₂ AlCl	9,16,20,30	 Wąski rozkład długości łańcucha
Co3	MAO	16,18,22,27,31,37,41,47,5 1,57,61,67	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	16,20,23,26,30,37,41,45,5 1,57,61,67	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	Et ₂ AlCl	16, 23,26,30,37,41,51,57, 61,67	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Co4	MAO	18,19,20,30,41,50,61	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	18,23	 Wąski rozkład długości łańcucha
Co5	MAO	26,29,30,31,32,33,38,46	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Co6	MAO	30,31,32,37,38	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Co7	MAO	27,29,30,31,35,36,37,39	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
VO1	MAO	25,28,35,41,48,55,63	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	21,25,28,35,41,48,55,62	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	Et ₂ AlCl	21,23,25,28,35,41,48, 55,63	 Szeroki rozkład długości łańcucha
VO2	MAO	17,22,26,34,43,48,69,74, 81,86	 Szeroki rozkład długości łańcucha

	TMA	18,22,26,34,38,43,48,74,86	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	Et ₂ AlCl	18,22,26,34,38,43,48,74,86	 Szeroki rozkład długości łańcucha
VO3	MAO	29,30,31,37,39	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
VO4	MAO	30,31,32,33,34,36,38,39	 Szeroki rozkład długości łańcucha
VO5	MAO	29,30,31,32,33,36,37,38,39	 Szeroki rozkład długości łańcucha
VO6	MAO	25,26,30,31,32	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
VO7	MAO	27,29,30,31,32	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
VO8	MAO	8,9,13,19,25	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	12,16,23	 Wąski rozkład długości łańcucha
	Et ₂ AlCl	14,15,31,41,51,57	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
VO9	MAO	20,22,27,34,41,48,54,61,68	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	13,14	 Wąski rozkład długości łańcucha
Mo1	MAO	17,20,27,37,41,47,51	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	16,17,20,23,27,31,35,41,47,51,57,61	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	Et ₂ AlCl	16,20,25,31,35,41,45,51,55,61	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Mo2	MAO	16,19,23,24,29,42	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	18,20,23,24,30,67	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha

W przypadku oligomeryzacji prowadzonej z udziałem katalizatorów niklowych produkty o największej liczbie merów, tj. najdłuższych łańcuchach, powstały w oligomeryzacji przy użyciu katalizatora **Ni4**, osiągając długość do 74 merów. Łańcuchy o podobnej długości uzyskano z wykorzystaniem katalizatora **Ni5** (do 62 merów) oraz **Ni3** (do 57 merów). Najkrótsze łańcuchy otrzymano, stosując układ **Ni2/MAO**, w którym maksymalna długość łańcucha wynosiła 12 merów. Analiza wpływu zastosowanego aktywatora wskazuje na trend, zgodnie z którym Et₂AlCl sprzyja tworzeniu dłuższych łańcuchów w układach z katalizatorami **Ni1**, **Ni2** oraz **Ni3**.

Katalizator **Ni4** umożliwił także otrzymanie mieszaniny oligomerów o zróżnicowanych długościach łańcuchów (17, 19, 22, 26, 27, 34, 37, 38, 43 i 48 merów), co wskazuje na szeroki rozkład długości łańcuchów. Produkty oligomeryzacji o szerokim rozkładzie długości łańcuchów uzyskano również z zastosowaniem katalizatorów **Ni3** oraz **Ni5**. Pozostałe układy katalityczne prowadziły do produktów o wąskim lub umiarkowanym rozkładzie długości łańcuchów.

Katalizatory kobaltowe umożliwiły otrzymanie produktów o długich łańcuchach (maksymalnie 67 merów), co zaobserwowano dla katalizatora **Co3**, niezależnie od rodzaju zastosowanego aktywatora. Również zastosowanie układu **Co4/MAO** prowadziło do otrzymania produktów o długich łańcuchach (do 61 merów). Łańcuchy otrzymane z wykorzystaniem pozostałych katalizatorów były znacznie krótsze (do 46 merów). Rodzaj zastosowanego aktywatora nie miał istotnego wpływu na długość powstających łańcuchów. Katalizator **Co3** prowadził również do produktów o szerokim rozkładzie długości łańcuchów. Zastosowanie pozostałych katalizatorów prowadziło do umiarkowanego lub wąskiego rozkładu długości łańcuchów. Zastosowanie TMA jako aktywatora w przypadku katalizatorów **Co2** oraz **Co4** prowadziło do bardzo wąskiego rozkładu długości łańcuchów (dwie różne długości łańcuchów).

Zastosowanie związków opartych na jonach wanadu doprowadziło do otrzymania produktów o najdłuższych łańcuchach spośród wszystkich badanych układów katalitycznych. Dla katalizatora **VO2** otrzymano produkty zawierające do 86 merów. Zastosowanie katalizatorów **VO1** oraz **VO9** również prowadziło do otrzymania oligomerów zawierających odpowiednio 63 i 68 mery. Pozostałe katalizatory prowadziły do produktów o krótszych łańcuchach (od 14 do 57 merów). Katalizatory wanadowe prowadziły do otrzymania produktów o szerokim rozkładzie długości łańcuchów (od 7 do 9 różnych długości łańcuchów), z wyjątkiem katalizatorów **VO3**, **VO6**, **VO7** i **VO8**, dla których uzyskano węższy rozkład długości łańcuchów. Podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych układów, rodzaj zastosowanego aktywatora nie miał istotnego wpływu na długość łańcuchów. Zastosowanie TMA sprzyjało

otrzymaniu produktów o węższym rozkładzie długości łańcuchów. Katalizatory molibdenowe prowadziły do powstania produktów oligomeryzacji o długich łańcuchach (od 42 do 61 merów) i szerokim rozkładzie długości łańcuchów, niezależnie od zastosowanego aktywatora.

Porównanie wszystkich uzyskanych danych wskazuje na trend, zgodnie z którym katalizatory charakteryzujące się silnymi efektami sterycznymi i elektronowymi sprzyjają tworzeniu dłuższych łańcuchów o szerokim rozkładzie długości. Wskazuje to na związek między budową katalizatora a długością i rozkładem łańcucha, jednoznaczne przypisanie tego efektom sterycznym lub elektronowym wymagałoby jednak zastosowania ilościowych deskryptorów lub dodatkowych badań.

Przeprowadzono także analizę DSC wszystkich otrzymanych produktów oligomeryzacji etylenu. W przypadku większości próbek zaobserwowano dominujący efekt termiczny odpowiadający temperaturze przejścia szklistego (T_g), co ułatwia porównanie wyników. Wartości T_g przedstawiono w **Tabeli 15**. Krzywe DSC dla wszystkich analizowanych próbek są dostępne w *Materiałach Uzupełniających* (Rys. S12–S62).

Tabela 15. Wyniki analizy DSC produktów oligomeryzacji etylenu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	TEMPERATURA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO (T_g) [°C]
Ni1	MAO	69,9
	TMA	79,2
	Et ₂ AlCl	64,0
Ni2	MAO	67,4
	TMA	62,6
	Et ₂ AlCl	76,2
Ni3	MAO	51,7
	TMA	48,4
	Et ₂ AlCl	46,4
Ni4	MAO	53,6
	TMA	53,6
	Et ₂ AlCl	33,7
Ni5	MAO	brak danych
	TMA	173,3
	Et ₂ AlCl	brak danych
Ni13	MAO	158,5

	TMA	162,5
Co1	MAO	27,5
	TMA	21,9
Co2	MAO	14,0
	TMA	88,8
	Et ₂ AlCl	111,6
Co3	MAO	57,9
	TMA	58,0
	Et ₂ AlCl	94,4
Co4	MAO	60,8
	TMA	49,9
Co5	MAO	104,2
Co6	MAO	37,9
Co7	MAO	22,9
VO1	MAO	brak danych
	TMA	brak danych
	Et ₂ AlCl	97,3
VO2	MAO	45,3
	TMA	55,5
	Et ₂ AlCl	125,0
VO3	MAO	25,2
VO4	MAO	38,9
VO5	MAO	36,4
VO6	MAO	37,5
VO7	MAO	37,1
VO8	MAO	66,2
	TMA	55,6
	Et ₂ AlCl	19,1
VO9	MAO	5,7
	TMA	-2,1
Mo1	MAO	49,9
	TMA	45,5
	Et ₂ AlCl	31,4
Mo2	MAO	57,1
	TMA	49,9

W przypadku oligomerów etylenu otrzymanych z zastosowaniem badanych katalizatorów obserwuje się szeroki zakres Tg (-2,1–173,3 °C). W niektórych przypadkach obserwowalne są ujemne, temperatury przejścia szklistego. Natomiast zastosowanie niektórych kompleksów (**Ni1**, **Ni2**, **Ni13**, **Co2**, **Co3**, **Co5**, **VO1**, **VO2**) głównie w układach, w których aktywatorem był TMA lub Et₂AlCl, powodowało znaczny wzrost wartości Tg (do 173,3 °C).

Dane uzyskane w wyniku analizy termograwimetrycznej (TG) mogą wskazywać na wieloetapowy przebieg degradacji wszystkich oligomerów, typowy dla materiałów o niejednorodnej mikrostrukturze. Początkowy etap utraty masy może być związany z odparowaniem pozostałości rozpuszczalnika, usunięciem słabo związanych cząsteczek oraz degradacją produktów ubocznych oligomeryzacji, natomiast kolejne etapy mogą odpowiadać degradacji łańcuchów oligomerowych oraz rozkładowi pozostałości zawierających metale. Główny etap degradacji można zidentyfikować jako zakres temperatur, w którym prawdopodobnie zachodził zasadniczy rozkład szkieletu węglowodorowego. Szczegółowe dane przedstawiono w Tabeli 16, a krzywe TG zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S63–S113)*.

Tabela 16. Wyniki analizy TG dla produktów oligomeryzacji etylenu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	Δm [%]	Temperatura początku rozkładu [°C]	Temperatura maksimum degradacji [°C]	Liczba etapów degradacji
Ni1	MAO	-34,4	96,0	252,0	2
	TMA	-40,1	111,8	266,6	2
	Et2AlCl	-32,9	106,0	207,2	2
Ni2	MAO	-39,8	102,6	265,5	2
	TMA	-36,3	82,5	127,0	2
	Et2AlCl	-48,5	94,8	245,0	2
Ni3	MAO	-19,4	166,4	232,3	3
	TMA	-15,1	171,4	254,9	3
	Et2AlCl	-22,7	198,0	238,7	3
Ni4	MAO	-22,3	156,3	225,2	2
	TMA	-14,1	246,1	331,2	2
	Et2AlCl	-23,9	105,5	143,4	3
Ni5	MAO	-15,9	205,9	233,6	3
	TMA	-12,7	284,4	317,2	4
	Et2AlCl	-21,7	203,6	235,0	4
Ni13	MAO	-3,1	brak danych	brak danych	2
	TMA	-7,5	315,7	345,9	3
Co1	MAO	-31,4	108,6	291,8	3
	TMA	-40,0	83,2	123,2	4
Co2	MAO	-34,7	92,3	120,8	3
	TMA	-37,8	81,6	145,5	2
	Et2AlCl	-54,3	84,9	153,4	2
Co3	MAO	-28,4	156,9	237,1	2

	TMA	-28,4	160,7	347,9	2
	Et ₂ AlCl	-30,1	140,6	199,7	3
Co4	MAO	-16,3	160,1	237,9	3
	TMA	-18,5	180,3	293,0	3
Co5	MAO	-96,8	100,0	139,0	2
Co6	MAO	-94,0	100,0	147,0	3
Co7	MAO	-97,4	100,0	151,0	3
VO1	MAO	-2,5	415,4	416,5	3
	TMA	-2,8	brak danych	brak danych	2
	Et ₂ AlCl	-22,8	352,2	461,4	5
VO2	MAO	-16,8	163,8	218,6	3
	TMA	-14,6	227,9	327,6	3
	Et ₂ AlCl	-31,8	335,8	476,1	2
VO3	MAO	-94,6	300,0	390,0	2
VO4	MAO	-82,4	144,0	345,1	3
VO5	MAO	-66,2	288,7	336,1	4
VO6	MAO	-96,3	100,0	142,0	4
VO7	MAO	-93,9	100,0	168,0	2
VO8	MAO	-10,5	121,0	380,0	2
	TMA	-20,7	102,5	brak danych	2
	Et ₂ AlCl	-7,5	131,9	380,0	2
VO9	MAO	-16,2	187,2	248,5	6
	TMA	-9,2	223,1	232,9	4
Mo1	MAO	-18,0	186,4	221,1	2
	TMA	-33,9	151,9	249,4	2
	Et ₂ AlCl	-26,6	187,1	214,8	3
Mo2	MAO	-10,1	182,7	234,1	3
	TMA	-12,6	180,2	252,9	3

Oligomery zsyntetyzowane z udziałem etylenu wykazywały niską stabilność termiczną. Zgodnie z danymi literaturowymi uzyskane profile degradacji były zgodne z zachowaniem półkryształicznych poliolefin, chociaż szczegóły przemian termicznych były silnie uzależnione od rodzaju zastosowanego katalizatora i aktywatora. Główny etap degradacji rozpoczynał się zazwyczaj w temperaturach około 80–416 °C, przy czym maksimum pików DTG mieściło się w zakresie 120–476 °C. Katalizatory **Ni5**, **Co1**, **VO1**, **VO5**, **VO6** i **VO9** prowadziły do otrzymania oligomerów wykazujących liczne wtórne etapy degradacji, co może wskazywać na większą niejednorodność produktów oraz może być związane z zwiększonym udziałem wtórnych procesów katalitycznych prawdopodobnie związanych z obecnością resztkowych form metali. Ponadto oligomery uzyskane przy użyciu Et₂AlCl wykazywały obniżoną temperaturę początku

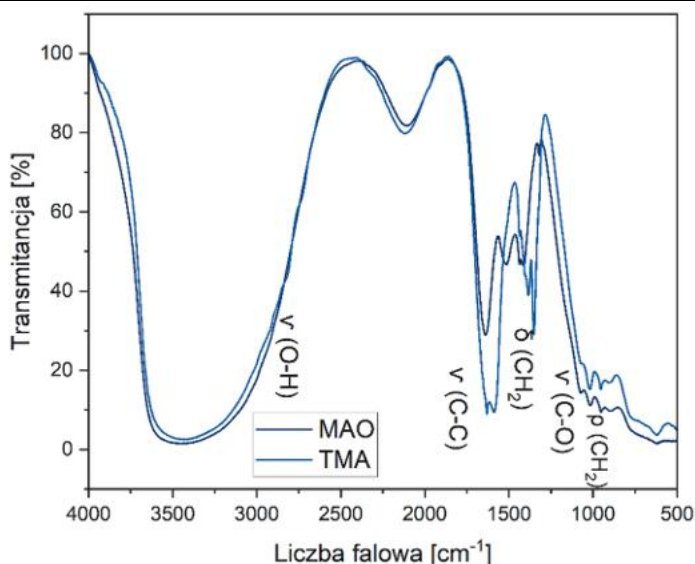
degradacji łańcuchów i zauważalnie większą utratę masy na tym etapie, co może być związane z przyspieszonym rozkładem inicjowanym przez reaktywne pozostałości związków glinoorganicznych.

Ze względu na różnice w warunkach prowadzenia analiz DSC/TG, obejmujące rodzaj zastosowanego aparatu, atmosferę pomiarową, zakres temperatur oraz szybkość ogrzewania, bezpośrednie ilościowe porównywanie uzyskanych wartości pomiędzy wszystkimi grupami próbek należy traktować z ostrożnością. Wnioski ilościowe formułowano przede wszystkim dla próbek analizowanych w porównywalnych warunkach, natomiast pozostałe zestawienia mają charakter jakościowy i orientacyjny.

Charakterystyka produktów oligomeryzacji etylenu potwierdziła powstanie oligomerów zawierających typowe fragmenty łańcuchów węglowodorowych oraz nienasycone zakończenia. Analiza MALDI-TOF-MS wykazała, że zastosowany układ katalizator/aktywator wpływa na długość łańcuchów oraz szerokość ich rozkładu. Wyniki analiz termicznych wskazują, że otrzymane produkty różnią się właściwościami fizykochemicznymi, co można powiązać z odmienną mikrostrukturą oligomerów. Najważniejszym wnioskiem jest to, że struktura katalizatora wpływa nie tylko na aktywność procesu, ale również na charakter otrzymanego produktu końcowego.

4.2 Oligomery prop-2-en-1-olu

Produkty oligomeryzacji prop-2-en-1-olu również poddano analizie FTIR. Rodzaj zastosowanego katalizatora i aktywatora nie miał istotnego wpływu na ogólny przebieg widm. Uzyskane widma wykazują pasma charakterystyczne dla drgań grup funkcyjnych obecnych w oczekiwanych strukturach oligomerów. Przykładowe widmo FTIR produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu przedstawiono na **Rys. 45**. Widma dla pozostałych produktów oligomeryzacji tego monomeru przedstawiono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S114–S117)*.

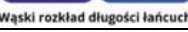
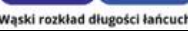


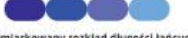
Rys. 45 Przykładowe widma FTIR produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu, otrzymanych w procesie katalizowanym przez Ni1.

Na przedstawionych widmach występuje charakterystyczne pasmo o dużej intensywności przy 3500 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym grup OH obecnych w strukturze oligomeru. W zakresie $1320\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań C-C oraz drgań deformacyjnych grup CH_2 . Pasmo w okolicy 1000 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających wiązania C-O . Przy $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ oraz $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ występują pasma przypisywane drganiom kołyszącym grup CH_2 .

Ponownie przeprowadzona analiza MALDI-TOF-MS umożliwiła określenie rozkładu długości łańcuchów oligomerów oraz potwierdziła, że masy produktów odpowiadają przewidywanym jednostkom powtarzalnym. Otrzymane wyniki zestawiono w **Tabeli 17**.

Tabela 17. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS dla produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	LICZBA JEDNOSTEK POWTARZALNYCH	ROZKŁAD DŁUGOŚCI ŁAŃCUCHÓW
Ni1	MAO	8,10,12,13,18,20,23,27	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	6,9,11	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni2	MAO	7,14,20,24,29	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	8,10,11,13,14,17,20,24	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Ni3	MAO	8,11,12,14,20,26	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	8,9,11,15,18,23,24,27	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni4	MAO	8,10,12,16,21,23,36	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	9,10,12,16,18,21,23,33,36	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Ni5	MAO	9,11,13,14,16,18,19,21,23,24,26,28,29,33	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	4,5	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni13	MAO	5,8	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	6,7,8	 Wąski rozkład długości łańcucha
Co1	MAO	14,17,18,20,23,26	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	12,13,18,21,22,24	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Co2	MAO	4,7,10	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	7,9	 Wąski rozkład długości łańcucha
Co3	MAO	8,9,11,12,17,20,22,24,29	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	8,9,15,20,25,27,33	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Co4	MAO	8,10,11,12,14,20,31,41	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	8,10,11,12	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha

VO1	MAO	10,12,13,16,20,23,26,30	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	13,16,20,23,26,29	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
VO2	MAO	8,10,12,16,21,23,36,41	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	9,10,12,16,21,23,36,42	 Szeroki rozkład długości łańcucha
VO8	MAO	7,9	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	7,9,15,20,24,29,32	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
VO9	MAO	6,7,8	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,7,8	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Mo1	MAO	8,10,20	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	8,10,14,31	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Mo2	MAO	8,9,11,13,15,20,23,27	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	8,10,11,12,14,20,26,28	 Szeroki rozkład długości łańcucha

Pośród katalizatorów niklowych oligomery o najdłuższych łańcuchach otrzymano z zastosowaniem **Ni4** (do 36 merów). Zastosowanie katalizatora **Ni13** prowadziło do otrzymania produktów o najkrótszych łańcuchach. Zastosowanie TMA jako aktywatora, w przypadku katalizatorów **Ni1**, **Ni5** oraz **Ni13** również skutkowało otrzymaniem znacznie krótszych łańcuchów. Pozostałe produkty oligomeryzacji zawierały łańcuchy o długości od 24 do 33 merów. Produkty oligomeryzacji o najszerzym rozkładzie długości łańcuchów otrzymano z wykorzystaniem katalizatora **Ni5**, natomiast podobnie szeroki rozkład obserwowano dla układów z katalizatorami **Ni4** oraz **Ni3**. Ponownie zastosowanie TMA jako aktywatora prowadziło do znacznie węższego rozkładu długości łańcuchów. Zastosowanie katalizatorów kobaltowych doprowadziło do powstania oligomerów o długości łańcuchów od 9 do 41 merów. Produkty o najdłuższych łańcuchach otrzymano z zastosowaniem katalizatora **Co4**, natomiast produkty

o najkrótszych łańcuchach - z użyciem katalizatora **Co2**. Zastosowanie TMA jako aktywatora prowadzi do produktów o krótszych łańcuchach, z wyjątkiem układu z katalizatorem **Co3**. Katalizator **Co2** doprowadził również do powstania produktów o wyraźnie węższym rozkładzie długości łańcuchów. Pozostałe katalizatory kobaltowe prowadziły do produktów o porównywalnym rozkładzie długości łańcuchów. Również w przypadku oligomerów prop-2-en-1-olu katalizatory wanadowe doprowadziły do otrzymania produktów o najdłuższych łańcuchach, zawierających do 42 merów, dla układu z katalizatorem **VO2**. Podobną długość łańcuchów uzyskano przy zastosowaniu katalizatora **VO1** oraz układu **VO8/TMA**. Zastosowanie związku **VO9** prowadziło do otrzymania produktów o zdecydowanie krótszych łańcuchach. Analogiczną zależność zaobserwowano w odniesieniu do rozkładu długości łańcuchów. Zastosowanie katalizatorów **VO1** i **VO2** oraz układu **VO8/TMA** doprowadziło do otrzymania produktów o stosunkowo szerokim rozkładzie długości łańcuchów. Natomiast zastosowanie **VO9** prowadziło do produktów o najwęższym rozkładzie.

W przypadku katalizatorów molibdenowych oba katalizatory prowadziły do powstania produktów o podobnych długościach łańcuchów (od 20 do 31 merów). Natomiast zastosowanie związku **Mo2** prowadziło do powstania produktów o szerszym rozkładzie długości łańcuchów.

W przypadku oligomeryzacji prop-2-en-1-olu zastosowanie badanych katalizatorów prowadziło do otrzymania produktów o krótszych łańcuchach niż w przypadku oligomeryzacji etylenu. Wpływ właściwości elektronowych oraz sterycznych związków koordynacyjnych na długość łańcuchów i ich rozkład był mniej wyraźny niż w przypadku oligomeryzacji etylenu, jednak ponownie konieczne są dodatkowe badania potwierdzające tę zależność.

Również w przypadku prop-2-en-1-olu otrzymane produkty oligomeryzacji poddano analizie metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w celu określenia ich temperatur przejścia szklistego (Tg). Podsumowanie uzyskanych wartości Tg

przedstawiono w **Tabeli 18**, natomiast reprezentatywne krzywe DSC zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S118–S149)*.

Tabela 18. Wyniki analizy DSC dla produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	TEMPERATURA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO (T _g) [°C]
Ni1	MAO	60,4
	TMA	62,6
Ni2	MAO	73,7
	TMA	62,5
Ni3	MAO	85,0
	TMA	92,3
Ni4	MAO	42,1
	TMA	40,3
Ni5	MAO	113,8
	TMA	116,2
Ni13	MAO	117,8
	TMA	164,5
Co1	MAO	42,5
	TMA	41,7
Co2	MAO	37,5
	TMA	40,5
Co3	MAO	44,6
	TMA	18,1
Co4	MAO	32,0
	TMA	63,2
VO1	MAO	141,8
	TMA	brak danych
VO2	MAO	41,1
	TMA	44,5
VO8	MAO	50,3
	TMA	78,4
VO9	MAO	85,0
	TMA	92,3
Mo1	MAO	50,7
	TMA	33,9
Mo2	MAO	49,8
	TMA	39,4

Zróźnicowanie temperatur przejścia szklistego (T_g) uzyskanych produktów oligomeryzacji wyraźnie wskazywało na silną zależność tego parametru od zastosowanego układu katalizator/aktywator. Wartości T_g oligomerów pochodzących

z prop-2-en-1-olu otrzymanych z zastosowaniem katalizatorów niklowych były stosunkowo wysokie, zwłaszcza dla produktów uzyskanych z użyciem katalizatorów **Ni5** oraz **Ni13**. Tak wysokie wartości mogą wynikać z obecności grup –OH, sprzyjających tworzeniu oddziaływań międzycząsteczkowych, które ograniczają ruchliwość segmentów łańcuchów oligomerowych. Wartość T_g powyżej 100 °C odnotowano również dla produktu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora **VO1**. Natomiast stosunkowo niską temperaturę przejścia szklстого (18,1 °C) zaobserwowano dla produktu otrzymanego przy użyciu katalizatora **Co3**. Prawdopodobnie jest to związane z bardziej amorficznym charakterem materiału oraz większą ruchliwością segmentów łańcuchów oligomerowych. Pozostałe katalizatory prowadziły do otrzymania produktów o porównywalnych temperaturach przejścia szklстого, mieszczących się w zakresie 30–100 °C.

Uzyskane produkty oligomeryzacji poddano również analizie termogravimetrycznej (TG), co pozwoliło na ocenę ich stabilności termicznej w zależności od zastosowanego katalizatora i aktywatora. Krzywe TG dla każdego produktu zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających* (**Rys. S150–S181**), a najważniejsze dane przedstawiono w **Tabeli 19**.

Tabela 19. Wyniki analizy TG produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	Δm [%]	Temperatura początku rozkładu [°C]	Temperatura maksimum degradacji [°C]	Liczba etapów degradacji
Ni1	MAO	-32,0	103,2	200,4	2
	TMA	-31,7	103,1	201,8	2
Ni2	MAO	-40,3	117,1	269,2	2
	TMA	-34,9	92,8	207,8	2
Ni3	MAO	-18,5	176,4	298,3	3
	TMA	-21,4	168,9	282,4	3
Ni4	MAO	-7,5	373,5	413,4	2
	TMA	-10,8	245,4	298,1	3
Ni5	MAO	-12,2	250,9	296,1	4
	TMA	-29,2	186,4	267,4	3
Ni13	MAO	-16,7	156,6	203,4	3
	TMA	-27,8	137,1	177,5	3
Co1	MAO	-61,9	75,3	131,4	3
	TMA	-40,0	82,7	128,3	4

Co2	MAO	-41,3	72,9	149,0	3
	TMA	-34,7	92,3	120,8	3
Co3	MAO	-34,3	150,4	256,7	2
	TMA	-29,0	170,1	268,1	2
Co4	MAO	-14,2	232,9	278,3	2
	TMA	-20,9	198,7	251,1	3
VO1	MAO	-17,9	194,5	194,6	4
	TMA	-29,4	196,6	275,3	3
VO2	MAO	-9,9	253,0	301,9	3
	TMA	-10,6	240,4	328,3	4
VO8	MAO	-31,5	103,5	211,0	2
	TMA	-36,5	113,5	243,8	2
VO9	MAO	-5,8	261,6	346,1	2
	TMA	28,3	135,6	160,7	3
Mo1	MAO	brak danych	brak danych	brak danych	brak danych
	TMA	-21,9	161,3	253,3	3
Mo2	MAO	-16,0	165,1	295,2	3
	TMA	-21,5	197,7	295,5	3

W wyniku oligomeryzacji prop-2-en-1-olu uzyskano materiały o stosunkowo umiarkowanej stabilności termicznej, charakteryzujące się wieloetapowym profilem degradacji. Wszystkie próbki wykazywały co najmniej dwa wyraźne etapy degradacji, a najczęściej trzy, a w niektórych układach nawet cztery, co z dużym prawdopodobieństwem wskazuje na złożoną sekwencję procesów rozkładu termicznego. Drugi etap, który został określony jako zasadniczy rozkład szkieletu oligomerowego, wykazywał temperatury początkowe w zakresie 72,9–373,5 °C oraz maksimum pików DTG w zakresie 120,8–413,4 °C, co zgodnie z literaturą stanowi wartości typowe dla polimerów zawierających jednostki winylowe z podstawnikami hydroksylowymi [294]. Utrata masy sięgała nawet 60%, a temperatury związane z tym etapem były w dużym stopniu uzależnione od rodzaju aktywatora. Co istotne, na stabilność termiczną tych oligomerów wyraźny wpływ miał rodzaj zastosowanego aktywatora. Zastosowanie MAO w większości przypadków prowadziło do otrzymania materiałów o nieco wyższej stabilności termicznej niż w przypadku zastosowania TMA, prawdopodobnie ze względu na większą zdolność MAO do stabilizacji ośrodków katalitycznych oraz hamowania wtórnej eliminacji β , co przejawiało się obecnością

węższych pików na krzywych DTG. Natomiast TMA sprzyjał tworzeniu krótszych i mniej regularnych segmentów łańcuchów, bardziej podatnych na degradację, czemu odpowiadały bardziej rozmyte piki na krzywych DTG. Obserwacje te korelowały z niższymi temperaturami początku degradacji i zauważalnie większą ogólną utratą masy. Jak wspomniano powyżej, niektóre układy katalityczne (**Ni5**, **Co1**, **VO1**, **VO2**) wykazywały również czwarty etap degradacji, który prawdopodobnie wskazywał na obecność bardziej odpornych termicznie fragmentów oraz procesów reszkowych, takich jak cyklizacja, aromatyzacja lub rozkład pozostałości po układzie katalitycznym.

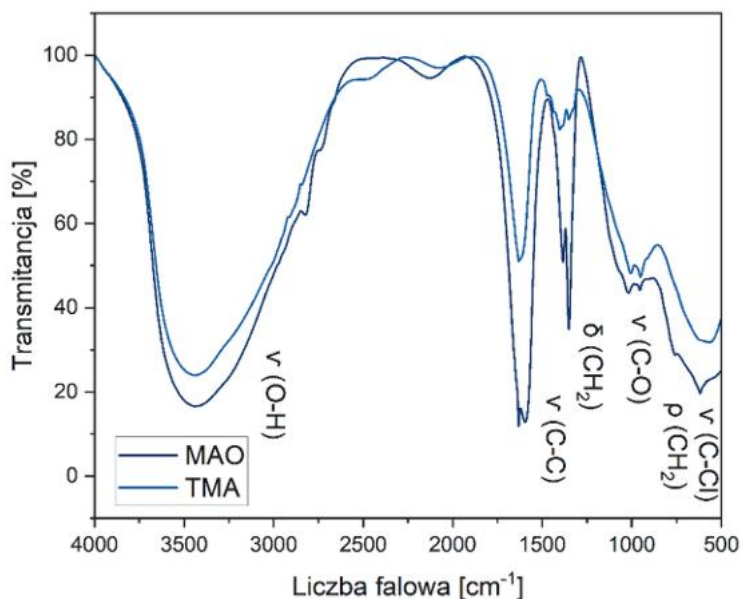
Ze względu na różnice w warunkach prowadzenia analiz DSC/TG, obejmujące rodzaj zastosowanego aparatu, atmosferę pomiarową, zakres temperatur oraz szybkość ogrzewania, bezpośrednie ilościowe porównywanie uzyskanych wartości pomiędzy wszystkimi grupami próbek należy traktować z ostrożnością. Wnioski ilościowe formułowano przede wszystkim dla próbek analizowanych w porównywalnych warunkach, natomiast pozostałe zestawienia mają charakter jakościowy i orientacyjny.

Produkty oligomeryzacji prop-2-en-1-olu charakteryzowały się krótszymi łańcuchami niż produkty otrzymane w procesie oligomeryzacji etylenu, co wskazuje na istotny wpływ grupy hydroksylowej na przebieg propagacji łańcucha. Obecność grup –OH sprzyja oddziaływaniom międzycząsteczkowym, co znajduje odzwierciedlenie w zróżnicowanych, często podwyższonych wartościach temperatury przejścia szklistego. Analiza termogravimetryczna wykazała, że stabilność termiczna tych produktów zależy zarówno od katalizatora jak i od aktywatora. Głównym wnioskiem płynącym z tej części badań jest to, że wprowadzenie polarnej grupy funkcyjnej do monomeru znacząco zmienia właściwości otrzymanych oligomerów w porównaniu z oligomerami etylenu.

4.3 Oligomery 2-chloroprop-2-en-1-olu

Struktury otrzymanych produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR. Zarejestrowane widma wykazują

charakterystyczne pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom określonych grup funkcyjnych, co potwierdza obecność ugrupowań typowych dla otrzymanych produktów oligomeryzacji. Rodzaj zastosowanego katalizatora i aktywatora nie wpłynął znacząco na ogólny kształt widm. Widmo FTIR wybranego oligomeru przedstawiono na **Rys. 46**, natomiast widma FTIR wszystkich otrzymanych produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S182–S185)*.



Rys. 46 Przykładowe widma FTIR produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu, otrzymanych w procesie katalizowanym przez Ni₂.

Ze względu na podobieństwo strukturalne pasma obecne na widmach 2-chloroprop-2-en-1-olu pokrywają się z pasmami występującymi na widmach prop-2-en-1-olu. Przy 3500 cm⁻¹ obecne jest pasmo o dużej intensywności pochodzące od drgań rozciągających grupy –OH. Pasma w zakresie 1630–1320 cm⁻¹ pochodzą od drgań zginających grupy –CH₂– oraz drgań rozciągających wiązań C–C. Drgania rozciągające wiązania C–O widoczne są przy 1000 cm⁻¹. Przy 1000–900 cm⁻¹ oraz 700–600 cm⁻¹ występują pasma przypisywane drganiom kołyszącym grup –CH₂. Dodatkowo na

widmach oligomerów 2-chloroprop-2-en-1-olu w pobliżu 590 cm^{-1} obserwuje się pasmo pochodzące od drgań rozciągających wiązań C–Cl.

Po raz kolejny analiza MALDI-TOF-MS umożliwiła określenie rozkładu długości łańcuchów oligomerów i potwierdziła, że masy produktów odpowiadają przewidywanym strukturom. Na podstawie uzyskanych widm określono liczbę jednostek powtarzalnych tworzących poszczególne oligomery. Uzyskane dane zestawiono w Tabeli 20.

Tabela 20. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	LICZBA JEDNOSTEK POWTARZALNYCH	ROZKŁAD DŁUGOŚCI ŁAŃCUCHÓW
Ni1	MAO	6,7,9	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,7,9,11	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Ni2	MAO	6,9,12,14,17,20	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	3,5,7	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni3	MAO	5,6,8,9,10,12,13, 15,18	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,7,9,13,16,18,20	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Ni4	MAO	5,6,7,10,13,14,21, 22,24	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,7,8,9,10,11, 13,14	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Ni5	MAO	4	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	3,4	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni13	MAO	3,5	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	3,4,6	 Wąski rozkład długości łańcucha
Co1	MAO	7,8,9,10,11,14,16	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	7,9,10,11,12	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Co2	MAO	2,3,6,9	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha

	TMA	4,6	 Wąski rozkład długości łańcucha
Co3	MAO	5,7,8,9,11,12, 15,18	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,8,9,11,12,14, 18,20	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Co4	MAO	6,7,9,12,14,17,20	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	6,7,8,9,10,12,14, 17,20	 Szeroki rozkład długości łańcucha
VO1	MAO	4,6,8	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	4,6,8	 Wąski rozkład długości łańcucha
VO2	MAO	5,6,8,9,10,11,13, 14,21,22	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,8,10,11,13,14,18,21, 22,24, 25	 Szeroki rozkład długości łańcucha
VO8	MAO	4,6,9,12,14,15,17	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	4,6	 Wąski rozkład długości łańcucha
VO9	MAO	4,5	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	5	 Wąski rozkład długości łańcucha
Mo1	MAO	5,6,7,8,9,11,15, 18,20	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,7,9,13,16, 18,20	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Mo2	MAO	5,6	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	5,7,9,10,12,15	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha

Analizując dane przedstawione w tabeli, można zauważyć, że zastosowane katalizatory doprowadziły do otrzymania produktów o krótszych łańcuchach niż w przypadku oligomerów etylenu oraz prop-2-en-1-olu. W przypadku katalizatorów niklowych produkt o najdłuższym łańcuchu otrzymano przy użyciu katalizatora **Ni4** (24 mery). Produkty o zbliżonej długości łańcucha otrzymano również przy zastosowaniu katalizatora **Ni3** oraz układu **Ni2-MAO**. Zastosowanie tych układów katalitycznych doprowadziło również do powstania produktów o podobnie szerokim rozkładzie

długości łańcuchów. Natomiast zastosowanie katalizatorów **Ni5** oraz **Ni13** skutkowało otrzymaniem produktów charakteryzujących się krótkimi łańcuchami oraz wąskim rozkładem długości łańcucha.

Pośród katalizatorów kobaltowych oligomery o najdłuższych łańcuchach otrzymano przy zastosowaniu katalizatorów **Co3** oraz **Co4** (18–20 merów), które zapewniły również szeroki rozkład długości łańcucha. Zastosowanie katalizatora **Co1** doprowadziło do powstania krótszych łańcuchów (12–16 merów) o nieco węższym rozkładzie długości łańcucha. Katalizator **Co2** doprowadził do otrzymania oligomerów o najkrótszych łańcuchach, charakteryzujących się bardzo wąskim rozkładem długości łańcucha.

Wśród katalizatorów wanadowych jedynie **VO2** doprowadził do powstania produktów o długich łańcuchach (do 25 merów) charakteryzujących się jednocześnie szerokim rozkładem długości łańcuchów (12 różnych długości). Pozostałe katalizatory doprowadziły do powstania produktów o krótkich łańcuchach (maksymalnie do 8 merów) oraz bardzo wąskim rozkładzie długości łańcucha (maksymalnie do 3 różnych długości). Wyjątkiem jest układ **VO8-MAO**, w przypadku którego uzyskano produkty o maksymalnej długości łańcucha wynoszącej 17 merów oraz o szerszym rozkładzie długości łańcucha.

Katalizator **Mo1** doprowadził do otrzymania oligomerów charakteryzujących się długimi łańcuchami oraz szerokim rozkładem długości łańcucha. Produkty oligomeryzacji prowadzonej z udziałem katalizatora **Mo2**, w zależności od zastosowanego aktywatora, charakteryzowały się krótszymi łańcuchami oraz węższym rozkładem długości łańcucha.

W przypadku pozostałych katalizatorów rodzaj użytego aktywatora nie wywierał istotnego wpływu na długość łańcucha ani na rozkład długości łańcucha.

Analizę właściwości termicznych otrzymanych produktów oligomeryzacji rozpoczęto od pomiarów metodą DSC. Uzyskane wyniki wykazały wyraźne różnice w temperaturach przemian termicznych. W przypadku większości próbek zaobserwowano pojedynczą dominującą przemianę, odpowiadającą temperaturze

przejścia szklistego (T_g) (**Tabela 21**). Krzywe DSC przedstawiono na **Rys. S186–S217** w *Materiałach Uzupełniających*.

Tabela 21. Wyniki analizy DSC dla produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	TEMPERATURA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO (T_g) [°C]
Ni1	MAO	57,4
	TMA	68,2
Ni2	MAO	29,7
	TMA	82,9
Ni3	MAO	40,3
	TMA	46,3
Ni4	MAO	50,3
	TMA	54,0
Ni5	MAO	115,7
	TMA	95,5
Ni13	MAO	71,1
	TMA	169,9
Co1	MAO	32,2
	TMA	29,9
Co2	MAO	64,9
	TMA	199,1
Co3	MAO	46,6
	TMA	25,8
Co4	MAO	54,0
	TMA	55,3
VO1	MAO	-2,7
	TMA	88,2
VO2	MAO	53,1
	TMA	57,2
VO8	MAO	57,3
	TMA	76,4
VO9	MAO	26,0
	TMA	29,8
Mo1	MAO	38,7
	TMA	47,4
Mo2	MAO	48,9
	TMA	51,4

W przypadku oligomerów otrzymanych z 2-chloroprop-2-en-1-olu zaobserwowano bardzo szeroki zakres wartości T_g , obejmujący zarówno wartości ujemne (-2,7 °C), jak i wysokie wartości sięgające 199,1 °C. Obecność atomu chloru

zwiększała polarność monomeru, a tym samym prawdopodobnie wzmacniała wpływ warunków katalitycznych na kształtowanie się mikrostruktury łańcucha.

Analiza termogravimetryczna otrzymanych materiałów oligomerowych umożliwiła ocenę ich stabilności termicznej oraz określenie zależności między strukturą monomeru, rodzajem kompleksu metalu przejściowego oraz typem zastosowanego aktywatora. Główny etap degradacji zidentyfikowano jako proces zasadniczego rozkładu szkieletu oligomerowego, a najważniejsze dane zestawiono w Tabeli 22. Krzywe TG dla każdego produktu przedstawiono na Rys. S218–S249 w *Materiałach Uzupełniających*.

Tabela 22. Wyniki analizy TG dla produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	Δm [%]	Temperatura początku rozkładu [°C]	Temperatura maksimum degradacji [°C]	Liczba etapów degradacji
Ni1	MAO	-49,7	91,7	225,1	2
	TMA	-37,8	112,3	273,4	2
Ni2	MAO	-30,2	95,0	197,4	2
	TMA	-34,1	95,5	211,5	2
Ni3	MAO	-23,8	168,2	253,0	2
	TMA	-17,7	187,1	280,4	2
Ni4	MAO	-18,7	185,2	221,0	2
	TMA	-27,5	174,5	278,2	2
Ni5	MAO	-26,4	179,8	266,0	3
	TMA	-21,3	187,2	260,1	3
Ni13	MAO	-34,9	164,5	250,9	2
	TMA	-24,8	152,6	248,4	5
Co1	MAO	-40,0	83,2	123,2	4
	TMA	-35,0	64,9	157,0	4
Co2	MAO	-36,6	93,4	201,2	2
	TMA	-40,4	114,7	269,1	2
Co3	MAO	-30,4	156,9	222,9	2
	TMA	-27,2	176,4	270,4	2
Co4	MAO	-12,0	179,5	252,9	3
	TMA	-26,9	147,5	254,4	3
VO1	MAO	-28,7	170,3	251,76	2
	TMA	-29,0	163,3	248,8	3
VO2	MAO	-14,3	182,7	249,8	3
	TMA	-18,5	209,0	334,6	2
VO8	MAO	-35,6	89,0	141,3	2

	TMA	-38,6	106,4	271,1	2
VO9	MAO	-13,8	122,8	141,5	4
	TMA	-18,6	138,5	148,3	4
Mo1	MAO	-26,7	162,6	263,0	2
	TMA	-23,8	177,7	264,2	3
Mo2	MAO	-10,6	276,8	335,8	2
	TMA	-10,5	200,3	247,7	3

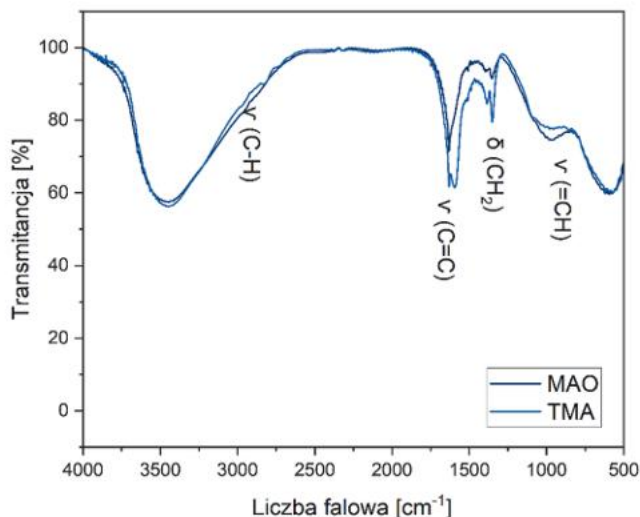
Analiza termogravimetryczna oligomerów otrzymanych z 2-chloroprop-2-en-1-olu również wykazała wyraźnie wieloetapowy profil degradacji, co może wynikać z obecności wiązania C–Cl. Główny etap degradacji rozpoczynał się w znacznie niższych temperaturach (64,9–276,8 °C) niż w przypadku analogicznych oligomerów otrzymanych z prop-2-en-1-olu. Maksimum pików DTG występowało natomiast w zakresie od 123,2 do 335,8 °C, co może wskazywać, że rozpad łańcucha zachodził preferencyjnie w pobliżu fragmentów nienasyconych powstałych podczas wcześniejszych procesów eliminacji HCl. Utrata masy na tym etapie sięgała około 50%. W przypadku kilku próbek zaobserwowano dodatkowe etapy degradacji w wysokiej temperaturze, które prawdopodobnie można przypisać rozpadowi cięższych frakcji powstałych w wyniku wcześniejszych reakcji eliminacji oraz rozrywania łańcucha. W produktach oligomeryzacji otrzymanych przy użyciu katalizatora **Co1** wykryto czwarty etap, a w przypadku układów **Ni13-TMA** oraz **VO9-TMA** pojawił się nawet piąty etap, prawdopodobnie związany z powolną degradacją pozostałości węglowych. Obecność tych dodatkowych etapów wskazuje, że oligomery otrzymane z udziałem tych katalizatorów mogą charakteryzować się bardziej złożoną mikrostrukturą oraz zwiększoną liczbą segmentów podatnych na wtórną degradację utleniającą.

Ze względu na różnice w warunkach prowadzenia analiz DSC/TG, obejmujące rodzaj zastosowanego aparatu, atmosferę pomiarową, zakres temperatur oraz szybkość ogrzewania, bezpośrednie ilościowe porównywanie uzyskanych wartości pomiędzy wszystkimi grupami próbek należy traktować z ostrożnością. Wnioski ilościowe sformułowano przede wszystkim dla próbek analizowanych w porównywalnych warunkach, natomiast pozostałe zestawienia mają charakter jakościowy i orientacyjny.

Obecność atomu chloru zwiększa polarność monomeru i wpływa na przebieg propagacji łańcucha, co przełożyło się na szeroki zakres wartości temperatury przejścia szklistego. Analiza TG wskazała na wieloetapową degradację związaną prawdopodobnie z obecnością wiązań C–Cl oraz możliwymi procesami eliminacji HCl. Najważniejszym wnioskiem jest to, że podstawnik chlorowy istotnie wpływa na mikrostrukturę i stabilność termiczną powstających produktów oligomeryzacji.

4.4 Oligomery norbornenu

Analizę z wykorzystaniem spektroskopii FTIR przeprowadzono w celu potwierdzenia obecności charakterystycznych grup funkcyjnych w otrzymanych oligomerach oraz określenia struktury produktów końcowych. W przypadku analizy FTIR rodzaj zastosowanego katalizatora oraz aktywatora nie wpływał istotnie na przebieg zarejestrowanych widm. Widmo dla produktu oligomeryzacji norbornenu przedstawiono na **Rys. 47**. Szczegółowe widma dla każdego z otrzymanych produktów można znaleźć w *Materiałach Uzupełniających* (**Rys. S250–S253**).

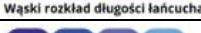
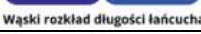


Rys. 47 Przykładowe widma FTIR produktów oligomeryzacji norbornenu, otrzymanych w procesie katalizowanym przez VO1.

Na widmach oligomerów norbornenu zaobserwowano charakterystyczne pasma w zakresie $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ pochodzące od drgań rozciągających wiązania C–H. Pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązania C=C znajduje się przy 1600 cm^{-1} , natomiast pasmo w pobliżu 1450 cm^{-1} przypisuje się drganiom deformacyjnym grupy --CH_2 . Przy $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ występują pasma pochodzące z drgań rozciągających grupy C–H w pierścieniu bicyclicznym (norbornenowym). Natomiast w zakresie $750\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ widoczne są pasma pochodzące z grupy =CH poza płaszczyznę. Na widmie norbornenu ponownie zaobserwowano pasma przy liczbie falowej około 3400 cm^{-1} , które nie są charakterystyczne dla jego struktury. Podobnie jak w przypadku oligomerów etylenu, pojawienie się tego pasma wynika prawdopodobnie z obecności wody zaadsorbowanej przez oligomery lub z obecności zanieczyszczeń w próbkach. Analiza MALDI-TOF-MS umożliwiła określenie rozkładu długości łańcuchów oligomerów. Zestawienie liczby jednostek powtarzalnych w łańcuchach otrzymanych oligomerów (**Tabela 23**) pozwoliło ocenić wpływ struktury katalizatora na długość łańcuchów oraz zróżnicowanie strukturalne poszczególnych produktów.

Tabela 23. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS dla produktów oligomeryzacji norbornenu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	LICZBA JEDNOSTEK POWTARZALNYCH	ROZKŁAD DŁUGOŚCI ŁAŃCUCHÓW
Ni1	MAO	3,6,8,9,10,12,15,17	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	4,7	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni2	MAO	3,4,6,9,12,14,17	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	4,6,15,17	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Ni3	MAO	5,7	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	5,8,9,11,14	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Ni4	MAO	5,6,7,10,13,14,22	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha

	TMA	5,6,7,10,11,13,14, 20,22,24	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Ni5	MAO	3,4	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	3,4	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni13	MAO	6,7,8,9,10,12,14, 16,18	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	6,8,10,12,14,16	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Co2	MAO	2,4,5,6,8	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	2,4,6	 Wąski rozkład długości łańcucha
Co3	MAO	5,6,7,9,11,15	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,8,9,11,12,14, 17,18,20	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Co4	MAO	5,6,7	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,8	 Wąski rozkład długości łańcucha
VO1	MAO	4,6,8,10	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	3,6	 Wąski rozkład długości łańcucha
VO2	MAO	5,6,7,10,11,13,14, 20,22	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,7,9,10,11,13, 14,22	 Szeroki rozkład długości łańcucha
VO8	MAO	4,5,9,12,15	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
	TMA	3,5,9, 12,15	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
VO9	MAO	5,6,8,10,12,14, 16,18	 Wąski rozkład długości łańcucha
	TMA	6,8,10,12,14,16,18	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Mo1	MAO	5,6,7,8,11,14,15,17	 Szeroki rozkład długości łańcucha
	TMA	5,6,7,8,9,10,11,12, 14,15,17	 Szeroki rozkład długości łańcucha
Mo2	MAO	5,6,7,9,10,13,14	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha

	TMA	brak danych	brak danych
--	-----	-------------	-------------

W przypadku produktów oligomeryzacji norbornenu uzyskane długości łańcuchów były porównywalne z długościami łańcuchów oligomerów 2-chloroprop-2-en-1-olu, a jednocześnie znacznie krótsze niż w przypadku oligomerów etylenu oraz prop-2-en-1-olu. Sugeruje to, że bardziej rozbudowana struktura monomeru może sprzyjać powstawaniu produktów o krótszych łańcuchach. Potwierdza to fakt, że najdłuższe łańcuchy uzyskano dla produktów oligomeryzacji etylenu, czyli monomeru o najprostszej strukturze spośród analizowanych związków.

Do otrzymania produktów o najdłuższych łańcuchach i najszerszym rozkładzie długości doprowadził ponownie **Ni4**. Zastosowanie katalizatorów **Ni2**, **Ni13** oraz układu **Ni1-MAO** doprowadziło do powstania oligomerów o zbliżonej długości łańcucha (maksymalnie 18 merów) i równie szerokim rozkładzie długości. Oligomery o najkrótszych łańcuchach oraz bardzo wąskim rozkładzie długości otrzymano przy zastosowaniu katalizatorów **Ni5**, **Ni3** oraz układów **Ni1-TMA** (4–7 merów).

Pośród katalizatorów kobaltowych jedynie **Co3** doprowadził do otrzymania produktów o długich łańcuchach i szerokim rozkładzie długości łańcucha. Zastosowanie katalizatorów **Co2** oraz **Co4** skutkowało otrzymaniem produktów zawierających maksymalnie 8 merów oraz charakteryzujących się łańcuchami o maksymalnie 5 różnych długościach.

Zastosowanie katalizatora **VO1** doprowadziło do powstania oligomerów o krótkich łańcuchach i wąskim rozkładzie długości łańcucha. Pozostałe katalizatory doprowadziły do otrzymania produktów o znacznie dłuższych łańcuchach oraz szerszym rozkładzie długości łańcucha. Produkty o najdłuższych łańcuchach i najszerszym rozkładzie długości łańcucha otrzymano przy zastosowaniu katalizatora **VO2**.

Zastosowanie katalizatorów molibdenowych prowadziło do otrzymania produktów oligomeryzacji o zbliżonych długościach łańcuchów oraz podobnym rozkładzie długości łańcuchów, niezależnie od struktury katalizatora oraz rodzaju zastosowanego aktywatora. Również dla innych katalizatorów trudno zaobserwować

wyraźny trend dotyczący wpływu zastosowanego aktywatora na długość łańcucha oraz rozkład jego długości.

Dla wszystkich otrzymanych produktów oligomeryzacji przeprowadzono analizę DSC. W większości badanych próbek zaobserwowano dominującą przemianę termiczną odpowiadającą temperaturze przejścia szklanego (T_g), co umożliwiło bezpośrednie porównanie uzyskanych wyników. Wyznaczone wartości zestawiono w **Tabeli 24**, natomiast krzywe DSC dla wszystkich analizowanych próbek umieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S254–S283)*.

Tabela 24. Wyniki analizy DSC dla produktów oligomeryzacji norbornenu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	TEMPERATURA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO (T_g) [°C]
Ni1	MAO	66,4
	TMA	56,6
Ni2	MAO	78,7
	TMA	68,6
Ni3	MAO	47,1
	TMA	38,1
Ni4	MAO	60,3
	TMA	47,0
Ni5	MAO	brak danych
	TMA	111,5
Ni13	MAO	166,9
	TMA	161,9
Co2	MAO	91,1
	TMA	49,5
Co3	MAO	48,7
	TMA	44,0
Co4	MAO	57,8
	TMA	51,5
VO1	MAO	brak danych
	TMA	137,7
VO2	MAO	50,9
	TMA	50,3
VO8	MAO	55,9
	TMA	69,1
VO9	MAO	-22,2
	TMA	-18,5
Mo1	MAO	41,5
	TMA	23,6
Mo2	MAO	30,5
	TMA	40,1

Oligomery norbornenu wykazywały wartości T_g w zakresie od wartości silnie ujemnych ($-22,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla katalizatora **VO9**) do znacznie podwyższonych wartości ($166,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla **Ni13**). Wynik ten odzwierciedla specyficzny charakter struktury norbornenu. Obecność sztywnego pierścienia może prawdopodobnie prowadzić do zwiększenia sztywności segmentowej. Analiza termogravimetryczna otrzymanych materiałów oligomerowych pozwoliła na ocenę ich stabilności termicznej oraz określenie wpływu struktury monomeru, rodzaju kompleksu metalu przejściowego i zastosowanego aktywatora na przebieg procesu degradacji. Najważniejsze parametry zestawiono w **Tabeli 25**, natomiast krzywe TG dla wszystkich produktów przedstawiono na **Rys. S284–S313** w *Materiałach Uzupełniających*.

Tabela 25. Wyniki analizy TG dla produktów oligomeryzacji norbornenu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	Δm [%]	Temperatura początku rozkładu [$^{\circ}\text{C}$]	Temperatura maksimum degradacji [$^{\circ}\text{C}$]	Liczba etapów degradacji
Ni1	MAO	-37,0	89,9	203,4	3
	TMA	-37,3	101,8	243,9	2
Ni2	MAO	-32,1	97,8	220,1	2
	TMA	-27,4	201,4	312,2	2
Ni3	MAO	-17,2	350,9	427,3	3
	TMA	-19,2	158,2	252,4	4
Ni4	MAO	-19,4	166,4	229,3	3
	TMA	-19,4	192,7	328,7	3
Ni5	MAO	-26,0	151,1	248,5	5
	TMA	-19,6	187,7	245,1	4
Ni13	MAO	-16,3	177,9	178,0	3
	TMA	-16,5	185,6	185,7	4
Co2	MAO	-33,1	108,5	109,4	2
	TMA	-40,1	98,3	242,6	2
Co3	MAO	-20,7	170,1	234,7	3
	TMA	-22,4	180,8	253,0	2
Co4	MAO	-13,4	180,2	251,1	2
	TMA	-10,1	198,4	257,7	4
VO1	MAO	-4,6	307,9	308,0	3
	TMA	-11,1	197,6	233,4	4
VO2	MAO	-17,3	167,0	248,1	4
	TMA	-18,6	165,1	252,1	3
VO8	MAO	-26,9	107,3	154,8	2
	TMA	-34,4	98,5	202,2	2
VO9	MAO	-16,3	177,9	178,0	3

	TMA	-16,5	185,6	185,7	4
Mo1	MAO	-36,1	209,0	429,5	2
	TMA	-62,2	210,3	463,3	2
Mo2	MAO	-34,5	254,2	438,6	2
	TMA	-40,5	319,5	453,4	2

Materiały oligomerowe otrzymane z norbornenu wykazywały również stosunkowo wysoką stabilność termiczną w porównaniu z innymi badanymi produktami. Obserwowane profile degradacji charakteryzowały się ostrymi pikami DTG, wynikającymi prawdopodobnie z bicyklicznej struktury monomeru. Liczba etapów degradacji zależała od zastosowanego katalizatora, co prawdopodobnie odzwierciedlało niejednorodność struktury łańcuchów oraz obecność różnych typów defektów wprowadzonych podczas oligomeryzacji. Nie stwierdzono wyraźnej korelacji między stabilnością termiczną oligomerów a zastosowanym aktywatorem. Oligomery otrzymane zarówno przy użyciu MAO, jak i TMA wykazywały stosunkowo ograniczoną podatność na degradację termiczną.

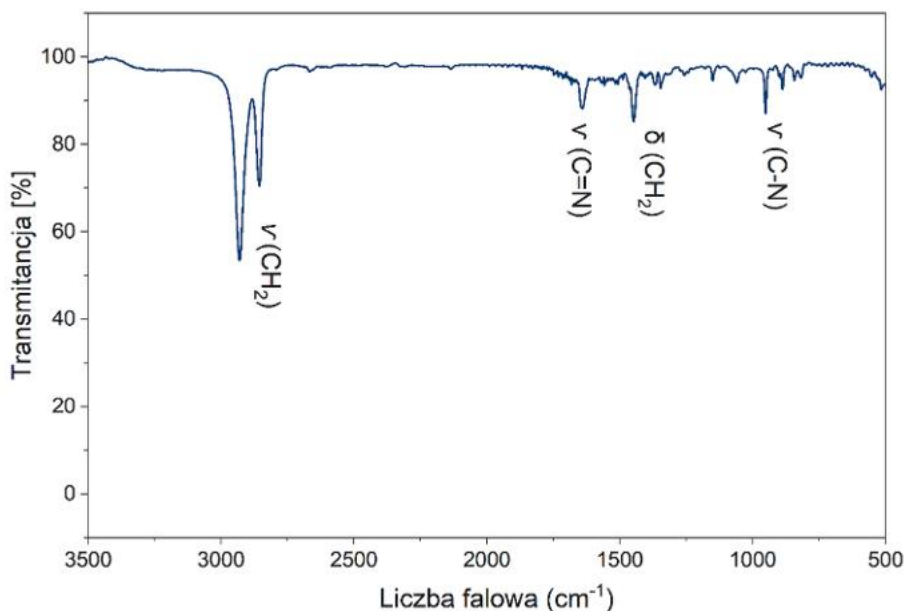
Ze względu na różnice w warunkach prowadzenia analiz DSC/TG, obejmujące rodzaj zastosowanego aparatu, atmosferę pomiarową, zakres temperatur oraz szybkość ogrzewania, bezpośrednie ilościowe porównywanie uzyskanych wartości pomiędzy wszystkimi grupami próbek należy traktować z ostrożnością. Wnioski ilościowe formułowano przede wszystkim dla próbek analizowanych w porównywalnych warunkach, natomiast pozostałe zestawienia mają charakter jakościowy i orientacyjny.

Analiza oligomerów norbornenu potwierdziła powstanie produktów zawierających charakterystyczne fragmenty strukturalne tego monomeru. Podobieństwo widm FTIR wskazuje, że rodzaj katalizatora i aktywatora nie wpływał znacząco na podstawowy typ grup funkcyjnych obecnych w produktach, natomiast różnice między próbkami ujawniały się przede wszystkim w analizach masowych i termicznych. Sztywna, bicykliczna struktura norbornenu może ograniczać wzrost łańcucha oraz wpływać na temperatury przemian termicznych. Najważniejszym wnioskiem jest to, że budowa monomeru ma bardzo duże znaczenie dla właściwości

końcowych oligomerów, nawet przy zastosowaniu podobnych układów katalitycznych.

4.5 Oligomery izocyjanku cykloheksylu

Produkty oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu poddano analizie metodą spektroskopii FTIR. Rodzaj użytego katalizatora nie wpływał istotnie na kształt otrzymanych widm. W zarejestrowanych widmach obecne są pasma przypisywane drganiom grup funkcyjnych charakterystycznych dla oczekiwanych struktur oligomerowych. Reprezentatywne widmo FTIR produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu przedstawiono na **Rys. 48**, natomiast widma pozostałych produktów zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S314)*.



Rys. 48 Przykładowe widmo FTIR produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu, otrzymanego w procesie katalizowanym przez Ni6.

Najważniejszym pasmem obserwowanym na widmach oligomerów izocyjankowych jest pasmo przy liczbie falowej 1635 cm^{-1} , które świadczy o obecności wiązania $\text{C}=\text{N}$. Jednocześnie na widmach obserwuje się zanik pasma w zakresie liczb falowych 2180–

2120 cm^{-1} , pochodzącego od wiązania $\text{N}\equiv\text{C}$ występującego w izocyjankach. Świadczy to o przekształceniu wiązania potrójnego w układ $\text{C}\equiv\text{N}$, i potwierdza tworzenie się poli(izocyjanków). Pasma w zakresie 2900–2800 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym grupy CH_2 w pierścieniu cykloheksylowym, natomiast pasma w zakresie 1475–1450 cm^{-1} są charakterystyczne dla drgań deformacyjnych tej samej grupy. W zakresie 1000–800 cm^{-1} obserwuje się pasma charakterystyczne dla drgań wiązania $\text{C}-\text{N}$.

Analiza MALDI-TOF-MS potwierdziła obecność serii oligomerów o rosnącej liczbie jednostek powtarzalnych i umożliwiła oszacowanie rozkładu długości łańcuchów. Możliwość określenia liczby merów na podstawie przedstawionych widm stanowi również dodatkowe potwierdzenie struktury produktów końcowych. Otrzymane wyniki zestawiono w Tabeli 26, a ich analiza pozwala określić długość łańcuchów oraz stopień zróżnicowania strukturalnego poszczególnych oligomerów.

Tabela 26. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS dla produktów oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu.

KATALIZATOR	LICZBA POWTARZAJĄCYCH SIĘ JEDNOSTEK	ROZKŁAD DŁUGOŚCI ŁAŃCUCHA
Ni1	4,5,6,7,9,10,13	 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Ni2	3,4,5	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni3	5	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni4	4,5	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni5	5,6	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni6	2,3,5	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni7	2,3,5	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni8	2,3,4	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni9	2,3,4	 Wąski rozkład długości łańcucha
Ni10	2,3,5	 Wąski rozkład długości łańcucha

Ni11	2,3,5,7	
Ni12	2,4,5,7	

Analiza MALDI-TOF-MS wykazała, że produkty oligomeryzacji to związki makrocząsteczkowe stanowiące mieszaninę oligomerów różniących się długością łańcucha. Wyniki wskazują, że otrzymane oligomery zbudowane są z krótkich łańcuchów zawierających od 2 do 13 merów. Rozkład długości łańcucha otrzymanych produktów jest również stosunkowo wąski. Jedynie zastosowanie katalizatora **Ni1** doprowadziło do powstania oligomerów o najdłuższych łańcuchach, zawierających największą liczbę merów.

Dla wszystkich oligomerów izocyjanku cykloheksylu wyznaczono temperaturę przejścia szklistego (T_g), temperaturę krystalizacji (T_c) oraz temperaturę topnienia (T_m) metodą DSC, a uzyskane dane przedstawiono w **Tabeli 27**. Krzywe DSC dla wszystkich analizowanych próbek przedstawiono na **Rys. S315–S326** w *Materiałach Uzupełniających*. Analiza DSC umożliwiła określenie przemian termicznych zachodzących podczas ogrzewania próbek. Na uzyskanych krzywych DSC zaobserwowano zarówno przemiany egzotermiczne, związane z krystalizacją, jak i przemiany endotermiczne, odpowiadające topnieniu.

Tabela 27. Poszczególne temperatury produktów oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu, określone na podstawie analizy DSC.

KATALIZATOR	T_g [°C]	T_c [°C]	T_m [°C]
Ni1	108,0	161,0	234,0
Ni2	89,0	130,0	214,0
Ni3	131,0	brak danych	222,0
Ni4	85,0	brak danych	219,0
Ni5	149,0	brak danych	221,0
Ni6	140,0	326,0	419,0
Ni7	182,0	327,0	435,0
Ni8	157,0	313,0	430,0
Ni9	182,0	323,0	429,0
Ni10	184,0	328,0	439,0
Ni11	193,0	322,0	441,0
Ni12	169,0	327,0	443,0

Wartości temperatur topnienia mieściły się w zakresie 214,0–443,0 °C, co wskazuje na ich stosunkowo wysokie wartości w porównaniu z innymi przemysłowymi polimerami [$T_{mPE} = 126,0\text{--}135,0$ °C, $T_{mPP} = 160,0\text{--}170,0$ °C, $T_{mPU} = 120,0\text{--}250,0$ °C (PE – polietylen, PP – polipropylen, PU – poliuretany)]. Zwłaszcza temperatury topnienia uzyskane dla produktów otrzymanych przy zastosowaniu katalizatorów **Ni6–Ni12**. Jednak zgodnie z literaturą [183] wysokie temperatury topnienia są charakterystyczne dla poli(izocyjanku cykloheksylu). Temperatury krystalizacji mieszczą się w przedziale 130,0–328,0 °C. Analiza krzywych DSC umożliwiła również wyznaczenie temperatury przejścia szklistego, która dla wszystkich próbek oscyluje w zakresie 85,0–193,0 °C. Wystąpienie temperatury przejścia szklistego wskazuje na obecność fazy amorficznej oraz przejście ze stanu szklistego do stanu elastycznego, co jest charakterystyczne dla oligomerów o strukturze amorficznej lub zawierających obszary amorficzne w strukturze półkrystalicznej. Przeprowadzono analizę TG sprzężoną z analizą DSC w celu określenia stabilności termicznej próbek oraz przebiegu degradacji termicznej otrzymanych produktów. Krzywe TG dla każdego produktu przedstawiono na **Rys. S327–S338** w *Materiałach Uzupełniających*.

Charakterystyczną cechą homopolimerów poliizocyjankowych jest znaczna początkowa utrata masy sięgająca około 50% [183]. Na analizowanych krzywych największą utratę masy zaobserwowano w zakresie temperatur 230,0–370,0 °C i wynosiła około 40–50% dla wszystkich analizowanych próbek. Drugą istotną utratę masy, wynoszącą około 30%, można zaobserwować w zakresie temperatur 370,0–520,0 °C. Zarejestrowane krzywe termogravimetryczne oraz wynikające z nich dane dotyczące zakresów temperatur i ubytku masy są zgodne z danymi opisywanymi w literaturze [183,295]. Analiza termiczna otrzymanych oligomerów oraz porównanie danych z danymi literaturowymi pozwalają stwierdzić, że otrzymane oligomery charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną.

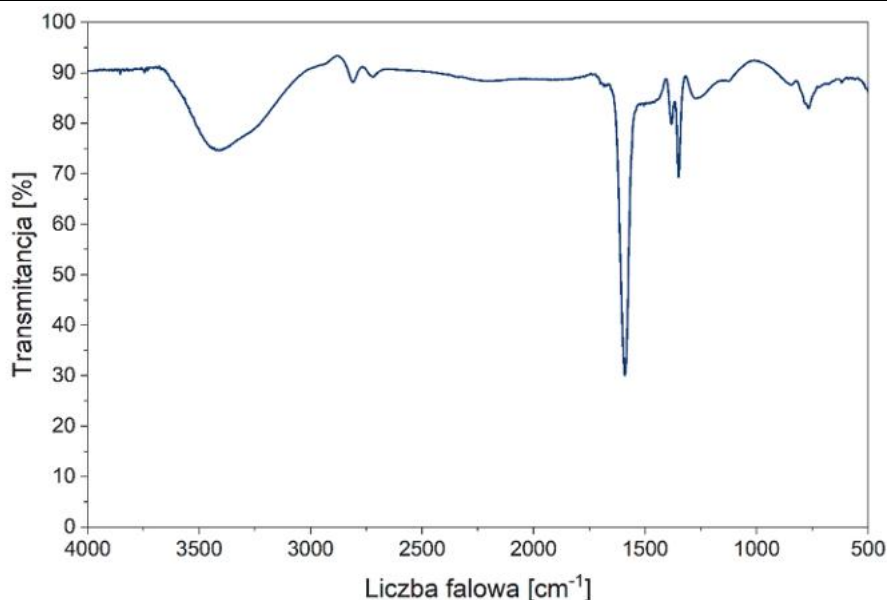
Ze względu na różnice w warunkach prowadzenia analiz DSC/TG, obejmujące rodzaj zastosowanego aparatu, atmosferę pomiarową, zakres temperatur oraz szybkość ogrzewania, bezpośrednie ilościowe porównywanie uzyskanych wartości

pomiędzy wszystkimi grupami próbek należy traktować z ostrożnością. Wnioski ilościowe sformułowano przede wszystkim dla próbek analizowanych w porównywalnych warunkach, natomiast pozostałe zestawienia mają charakter jakościowy i orientacyjny.

Charakterystyka produktów oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu potwierdziła powstanie struktur poliizocyjankowych, o czym świadczy obecność pasma $C\equiv N$ oraz zanik pasma charakterystycznego dla grupy izocyjankowej. Rodzaj katalizatora nie wpływał istotnie na ogólny przebieg widm FTIR, jednak mógł oddziaływać na długość łańcucha oraz właściwości termiczne produktów. Analiza DSC wykazała obecność przemian typowych dla materiałów częściowo amorficznych lub półkryształicznych, natomiast analiza TG potwierdziła wysoką stabilność termiczną produktów. Najważniejszym wnioskiem jest to, że otrzymane oligomery izocyjankowe wyróżniają się korzystną odpornością termiczną, co może zwiększać ich potencjał aplikacyjny.

4.6 Kooligomery etylen-norbornen

Struktury otrzymanych produktów kooligomeryzacji etylenu z norbornenem potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR. Zarejestrowane widma wykazują charakterystyczne pasma absorpcyjne odpowiadające grupom funkcyjnym, potwierdzające strukturę otrzymanych kooligomerów. Rodzaj zastosowanego katalizatora nie wpływał istotnie na ogólny kształt widm. Widmo FTIR dla jednego z kooligomerów przedstawiono na **Rys. 49**, natomiast pełne widma wszystkich produktów kooligomeryzacji zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających* (**Rys. S339**).



Rys. 49 Przykładowe widmo FTIR produktu kooligomeryzacji etylenu z norbornenem, otrzymanego w procesie katalizowanym przez Ni5.

Widma FTIR kooligomerów etylenu z norbornenem wykazują pasma charakterystyczne dla obu jednostek strukturalnych. Wiele pasm obecnych w widmach nakłada się na siebie, co utrudnia jednoznaczne przyporządkowanie poszczególnych pasm absorpcyjnych do odpowiednich grup funkcyjnych występujących w tych strukturach.

Badania uzyskanych kooligomerów metodą MALDI-TOF-MS potwierdzają powstanie produktów wielocząsteczkowych. Niestety, ze względu na brak informacji dotyczących dokładnego składu otrzymanych kooligomerów, trudno jest określić proporcje poszczególnych jednostek powtarzalnych w łańcuchach. Jednakże, analizując liczbę pików obecnych na widmach masowych, możliwe jest określenie szerokości rozkładu długości łańcuchów w otrzymanych kooligomerach (**Tabela 28**). Wyniki te potwierdzają sukcesywny wzrost łańcucha oligomerowego.

Tabela 28. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS dla produktów kooligomeryzacji etyleny oraz norbornenu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	ROZKŁAD DŁUGOŚCI ŁAŃCUCHA
Ni5	Et ₂ AlCl	 Wąski rozkład długości łańcucha
Co2		 Umiarkowany rozkład długości łańcucha
Co3		 Wąski rozkład długości łańcucha
VO1		 Wąski rozkład długości łańcucha
VO2		 Szeroki rozkład długości łańcucha
Mo1		 Wąski rozkład długości łańcucha

W celu scharakteryzowania właściwości termicznych otrzymanych produktów kooligomeryzacji wykonano analizę DSC. Dla większości próbek zarejestrowano wyraźny efekt związany z temperaturą przejścia szklistego (T_g), co pozwoliło na porównanie parametrów termicznych poszczególnych kooligomerów. Otrzymane wartości przedstawiono w Tabeli 29, natomiast komplet krzywych DSC zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S340–S345)*. Najwyższą wartość T_g 84,8 uzyskano dla produktów kooligomeryzacji etyleny z norbornenem prowadzonej z udziałem układu VO2.

Tabela 29. Wyniki analizy DSC dla produktów kooligomeryzacji etyleny oraz norbornenu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	TEMPERATURA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO (T_g) [°C]
Ni5	Et ₂ AlCl	-3,3
Co2		brak danych
Co3		37,8
VO1		brak danych
VO2		84,8
Mo1		52,0

Przeprowadzona analiza termograwimetryczna umożliwiła ocenę stabilności termicznej otrzymanych materiałów kooligomerowych oraz wpływu budowy monomeru, rodzaju kompleksu metalu przejściowego i zastosowanego aktywatora na przebieg degradacji termicznej. Dla analizowanych próbek stwierdzono wieloetapowy

przebieg degradacji, prawdopodobnie charakterystyczny dla materiałów o niejednorodnej strukturze łańcuchów oraz obecności segmentów o zróżnicowanej podatności na rozkład termiczny. Główny etap degradacji przypisano zasadniczemu rozpadowi szkieletu kooligomerowego. Kluczowe dane zestawiono w **Tabeli 30**, natomiast krzywe TG dla wszystkich produktów zamieszczono w *Materiałach Uzupełniających (Rys. S346–S351)*.

Tabela 30. Wyniki analizy TG dla produktów kooligomeryzacji etylenu oraz norbornenu.

KATALIZATOR	AKTYWATOR	Δm [%]	Temperatura początku rozkładu [°C]	Temperatura maksimum degradacji [°C]	Liczba etapów degradacji
Ni5	Et ₂ AlCl	-10,7	199,0	217,1	4
Co2		-38,0	98,0	223,2	2
Co3		-62,8	100,7	134,7	3
VO1		-45,1	369,4	478,3	2
VO2		-62,0	214,0	250,7	4
Mo1		-71,2	120,1	156,7	3

Materiały uzyskane z kooligomerów etylenu i norbornenu prawdopodobnie wykazywały profil degradacji pośredni między profilami produktów oligomeryzacji etylenu i norbornenu, co odzwierciedla ich hybrydowy charakter strukturalny. W próbkach tych najczęściej obserwowano 2–4 etapy degradacji, przy czym maksymalne szybkości degradacji występowały w przedziałach temperatur około 130,0–230,0 °C oraz 250,0–480,0 °C, zakresy te mogą być związane z różną stabilnością fragmentów obecnych w kooligomerach. Włączenie norbornenu do łańcucha powodowało przesunięcie głównego etapu degradacji ku wyższym temperaturom oraz poszerzenie profilu DTG, które prawdopodobnie związane jest z pojawieniem się dodatkowego etapu związanego z rozkładem jednostek norbornenowych o strukturze bicyklicznej.

Ze względu na różnice w warunkach prowadzenia analiz DSC/TG, obejmujące rodzaj zastosowanego aparatu, atmosferę pomiarową, zakres temperatur oraz szybkość ogrzewania, bezpośrednie ilościowe porównywanie uzyskanych wartości pomiędzy wszystkimi grupami próbek należy traktować z ostrożnością. Wnioski

ilościowe formułowano przede wszystkim dla próbek analizowanych w porównywalnych warunkach, natomiast pozostałe zestawienia mają charakter jakościowy i orientacyjny.

Analiza produktów kooligomeryzacji etylenu z norbornenem potwierdziła powstanie materiałów zawierających fragmenty strukturalne obu monomerów, chociaż nakładanie się pasm FTIR utrudniało jednoznaczne przypisanie wszystkich sygnałów. Widma MALDI-TOF-MS wykazały obecność produktów o zróżnicowanej masie cząsteczkowej, co potwierdza wzrost łańcuchów oligomerowych, jednak bez jednoznacznego określenia udziału poszczególnych jednostek powtarzalnych. Znaczne różnice w wartościach temperatury przejścia szklistego wskazują, że mikrostruktura kooligomerów silnie zależy od zastosowanego katalizatora. Najważniejszym wnioskiem jest to, że kooligomeryzacja etylenu z norbornenem pozwala otrzymać produkty o odmiennych właściwościach niż homooligomery, ale proces ten wymaga szczególnie dobrze dobranego układu katalitycznego.

V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach niniejszej pracy doktorskiej zsyntetyzowano i scharakteryzowano trzynaście związków koordynacyjnych o nowych strukturach, o których nie informowano wcześniej w literaturze. Zastosowane metody syntezy umożliwiły otrzymanie produktów w postaci krystalicznej, co pozwoliło na szczegółowe określenie ich struktury za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach, uzupełnionej analizami spektroskopowymi FTIR oraz UV-Vis. Uzyskane kompleksy wykazywały znaczną różnorodność strukturalną, obejmującą układy jedno- i wielojądrowe, różne liczby koordynacyjne oraz odmienne geometrie centrów metalowych. Różnice w budowie otrzymanych związków koordynacyjnych wynikały przede wszystkim z odmiennej architektury ligandów, w tym liczby i położenia atomów donorowych, obecności dodatkowych grup funkcyjnych oraz elastyczności szkieletu ligandowego. Wyniki potwierdziły, że zarówno właściwości steryczne, jak i elektronowe ligandów odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu środowiska koordynacyjnego centrum metalowego oraz ogólnej struktury kompleksów. Właściwości strukturalne i fizykochemiczne otrzymanych związków zostały kompleksowo scharakteryzowane, a przeprowadzone badania umożliwiły określenie ich dokładnej struktury, właściwości spektroskopowych oraz stabilności termodynamicznej.

Otrzymane związki koordynacyjne zastosowano po raz pierwszy jako katalizatory oraz prekatalizatory w procesach oligomeryzacji wybranych olefin oraz izocyjanku cykloheksylu, a także w procesie kooligomeryzacji etylenu z norbornenem. Badania katalityczne wykazały, że większość zsyntetyzowanych związków może pełnić funkcję katalizatorów lub prekatalizatorów w analizowanych procesach oligomeryzacji, a niektóre z nich są również aktywne w procesie kooligomeryzacji. Przy czym ich aktywność zależy zarówno od charakteru centrum metalowego i otoczenia ligandowego, jak i rodzaju zastosowanego aktywatora. Jako katalizatory oraz prekatalizatory w tych samych procesach zastosowano również

związki o strukturach opisanych wcześniej w literaturze, co umożliwiło przeprowadzenie analizy porównawczej oraz dokładniejsze określenie wpływu budowy układu katalitycznego i warunków reakcji na aktywność katalityczną badanych materiałów.

Powstałe produkty oligomeryzacji i kooligomeryzacji poddano analizie z wykorzystaniem spektroskopii FTIR, spektrometrii MALDI-TOF-MS oraz metod analizy termicznej DSC i TG. Przeprowadzone badania potwierdziły powstanie oczekiwanych produktów oraz umożliwiły określenie ich właściwości strukturalnych i termicznych. Analiza otrzymanych produktów wykazała, że struktura katalizatora wpływa na długość łańcucha oligomerowego oraz rozkład długości łańcucha, natomiast właściwości termiczne zależą przede wszystkim od charakteru monomeru i wynikającej z niego mikrostruktury materiału. Połączenie wyników uzyskanych metodami MALDI-TOF-MS, DSC i TG pozwoliło na przedstawienie spójnej zależności między właściwościami katalizatora a charakterystyką otrzymanych produktów oligomeryzacji.

Główny cel pracy został osiągnięty, a przeprowadzone badania wnoszą istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej związków koordynacyjnych metali bloku d oraz ich zastosowania w procesach oligomeryzacji olefin, oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu oraz kooligomeryzacji etylenu z norbornenem. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Zsyntetyzowane związki koordynacyjne stanowią grupę nowych, zróżnicowanych strukturalnie układów, których budowa zależy przede wszystkim od charakteru zastosowanych ligandów oraz rodzaju centrum metalowego.
- Analiza porównawcza otrzymanych kompleksów wykazała, że właściwości steryczne i elektronowe ligandów wpływają na geometrię centrum metalowego, sposób koordynacji oraz ogólną architekturę związków kompleksowych.

-
- Otrzymane kompleksy metali przejściowych mogą być skutecznie stosowane jako katalizatory oraz prekatalizatory w procesach oligomeryzacji olefin, oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu oraz kooligomeryzacji etylenu z norbornenem.
 - Aktywność katalityczna badanych układów zależy od rodzaju metalu, struktury ligandów oraz zastosowanego aktywatora, co potwierdza możliwość modulowania właściwości katalitycznych poprzez racjonalne projektowanie struktury kompleksu.
 - Struktura katalizatora wpływa na długość łańcucha oligomerowego oraz rozkład długości łańcucha otrzymanych produktów, natomiast właściwości termiczne oligomerów są w dużej mierze determinowane przez rodzaj zastosowanego monomeru.
 - Uzyskane wyniki przyczyniają się do lepszego zrozumienia zależności między strukturą związków koordynacyjnych a ich właściwościami i mogą wspierać racjonalne projektowanie nowych katalizatorów do procesów transformacji olefin oraz izocyjanku cykloheksylu.
 - Praca wypełnia istotną lukę w literaturze dotyczącą zastosowania kompleksów niklu, kobaltu, wanadu i molibdenu w procesach oligomeryzacji i kooligomeryzacji olefin, w tym olefin zawierających grupy polarne, oraz uzupełnia wiedzę na temat wykorzystania katalizatorów niklowych w oligomeryzacji izocyjank

VI. PERSPEKTYWY DALSZYCH BADAŃ

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki dostarczają cennych spostrzeżeń dotyczących chemii koordynacyjnej, katalizy i katalitycznych procesów oligomeryzacji i kooligomeryzacji, wskazując jednocześnie kilka obiecujących kierunków dalszych badań. Szczególnie istotnym kierunkiem wydaje się dalsze poszukiwanie zależności między strukturą kompleksów, charakterem centrum metalowego, budową ligandów oraz aktywnością katalityczną. Takie badania mogą przyczynić się do projektowania nowych układów katalitycznych, które będą jednocześnie wysoce stabilne, aktywne i selektywne.

Dalsze prace mogą obejmować rozszerzenie grupy badanych kompleksów o układy zawierające ligandy o zróżnicowanych właściwościach sterycznych i elektronowych. Modyfikacja otoczenia koordynacyjnego centrum metalowego może umożliwić lepsze dostosowanie właściwości katalizatora do określonego typu monomeru oraz oczekiwanych cech produktu oligomeryzacji. Szczególnie interesujące może być projektowanie układów pozwalających na kontrolowanie długości łańcucha, rozkładu mas oraz właściwości termicznych otrzymywanych materiałów.

Perspektywicznym kierunkiem badań jest również dalsze rozwijanie procesów oligomeryzacji monomerów o różnej budowie, w tym monomerów zawierających grupy polarne oraz układów cyklicznych. Rozszerzenie zakresu badanych substratów może pozwolić na otrzymywanie produktów o nowych właściwościach fizykochemicznych i potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym. Istotne może być także dalsze doskonalenie warunków prowadzenia reakcji w celu zwiększenia efektywności procesów oraz poprawy kontroli nad strukturą otrzymywanych oligomerów.

W kolejnych etapach badań wartościowe może być także łączenie metod eksperymentalnych z analizami teoretycznymi, co pozwoliłoby na pełniejsze opisanie zależności między budową katalizatora a przebiegiem reakcji. Takie podejście może

wspierać głębsze zrozumienie mechanizmów i racjonalne projektowanie układów katalitycznych.

Przeprowadzone badania otwierają nowe perspektywy i zachęcają do dalszych prac naukowych, które mogą znacznie poszerzyć horyzonty świata nauki. Dalszy rozwój tego obszaru badań może przyczynić się zarówno do pogłębienia wiedzy z zakresu chemii koordynacyjnej i katalizy, jak i do poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych opartych na oligomerach otrzymywanych z udziałem kompleksów metali przejściowych. Interdyscyplinarny charakter tych badań podkreśla ich szeroki wpływ na różne obszary nauki, a dalsze badania mogłyby znacznie zwiększyć ich potencjał zastosowań poprzez wypełnienie luki między badaniami naukowymi a zastosowaniami przemysłu

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1 Typowe geometrie koordynacyjne kompleksów niklu na różnych stopniach utlenienia.....	10
Rys. 2 Typowe geometrie koordynacyjne kompleksów kobaltu na różnych stopniach utlenienia.....	12
Rys. 3 Typowe geometrie koordynacyjne kompleksów wanadu na różnych stopniach utlenienia.....	14
Rys. 4 Typowe geometrie koordynacyjne kompleksów molibdenu na różnych stopniach utlenienia.	16
Rys. 5 Przykłady ligandów N-donorowych, wykorzystywanych w syntezie związków koordynacyjnych: (A) amoniak, (B) etylenodiamina (en), (C) 1,10-fenantrolina (phen).	18
Rys. 6 Przykłady ligandów O-donorowych wykorzystywanych w syntezie związków koordynacyjnych: (A) woda, (B) anion acetyloacetonianowy (acac ⁻), (C) dimetylosulfotlenek (DMSO, forma O-koordynująca), (D) anion szczawianowy (ox ²⁻).	20
Rys. 7 Przykłady ligandów mieszanych, wykorzystywanych w syntezie związków koordynacyjnych: (A) 8-hydroksychinolina (8-HQ), (B) kwas iminodioctowy (ida), (C) kwas pikolinowy (pic).....	21
Rys. 8 Przykłady procesów komercyjnych wykorzystujących katalizę homogeniczną.	31
Rys. 9 Mechanizmy reakcji podstawienia ligandów.	36
Rys. 10 Schemat mechanizmu koordynacyjno-insercyjnego oligomeryzacji olefin... ..	46
Rys. 11 Mechanizm dezaktywacji katalizatora w wyniku zatrucia centrum aktywnego.	54
Rys. 12 Główne formy rezonansowe izocyjanków.	57
Rys. 13 Mechanizm polimeryzacji izocyjanków z wykorzystaniem katalizatorów opartych na jonach niklu.	59
Rys. 14 Wyzwania w stosowaniu związków kompleksowych jako katalizatorów.	65
Rys. 15 Graficzny schemat etapów realizacji badań.	70

Rys. 16 Struktury chemiczne związków koordynacyjnych niklu(II) zsyntetyzowanych podczas badań.	90
Rys. 17 (A) Struktura molekularna kompleksu Ni1. Układ krystaliczny Ni1 wzdłuż (B) osi krystalograficznej Z (B) oraz osi krystalograficznej X (C).	91
Rys. 18 (A) Struktura molekularna kompleksu Ni2. Układ krystaliczny Ni2 wzdłuż (B) osi krystalograficznej Z oraz (C) osi krystalograficznej X.	92
Rys. 19 (A) Struktura rdzenia kompleksu niklowego Ni3. (B) Struktura molekularna związku Ni3.	93
Rys. 20 Struktura molekularna kompleksu Ni4.	94
Rys. 21 (A) Struktura molekularna kompleksu Ni5 (B) Najbardziej stabilny motyw molekularny w strukturze krystalicznej Ni5.	95
Rys. 22 Widma FTIR związków koordynacyjnych niklu.	96
Rys. 23 Struktury chemiczne związków koordynacyjnych kobaltu(II/III) zsyntetyzowanych podczas badań.	102
Rys. 24 (A) Struktura molekularna związku Co1 (B) Układ krystaliczny Co1 wzdłuż osi krystalograficznej Y.	103
Rys. 25 Struktura molekularna związku Co2.	104
Rys. 26 Struktura molekularna związku Co3.	105
Rys. 27 Struktura molekularna związku Co4.	106
Rys. 28 Widma FTIR zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych kobaltu.	106
Rys. 29 Struktury chemiczne związków koordynacyjnych wanadu(IV/V) zsyntetyzowanych podczas badań.	111
Rys. 30 Struktury molekularne związków (A) VO1 (B) VO2.	112
Rys. 31 Widma FTIR zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych wanadu.	113
Rys. 32 Struktury chemiczne związków koordynacyjnych molibdenu(VI) zsyntetyzowanych podczas badań.	118
Rys. 33 Struktury molekularne związków (A) Mo1 (B) Mo2.	119
Rys. 34 Widma FTIR zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych molibdenu. ...	119
Rys. 35 Krzywe miareczkowania konduktometrycznego dla jonów (A) Ni^{2+} , (B) Co^{2+} , (C) VO^{2+} , (D) MoO_2^{2+} wraz z odpowiednimi ligandami organicznymi.	124

Rys. 36 Porównanie efektów sterycznych oraz elektronowych nowo zsyntetyzowanych związków.	139
Rys. 37 Porównanie aktywności katalitycznej związków niklowych przedstawionych w niniejszym badaniu w procesie oligomeryzacji etylenu z danymi z literatury [283,284].	148
Rys. 38 Porównanie aktywności katalitycznej związków wanadowych przedstawionych w niniejszym badaniu w procesie oligomeryzacji etylenu z danymi z literatury [285,286].	149
Rys. 39 Porównanie aktywności katalitycznej związków kobaltowych przedstawionych w niniejszym badaniu w procesie oligomeryzacji etylenu z danymi z literatury [287–289].	149
Rys. 40 Porównanie aktywności katalitycznej związków molibdenowych przedstawionych w niniejszym badaniu w procesie oligomeryzacji etylenu z danymi z literatury [275].	150
Rys. 41 Porównanie aktywności katalitycznej wszystkich związków koordynacyjnych zsyntetyzowanych w badaniu w procesie oligomeryzacji prop-2-en-1-olu z danymi z literatury [208,290].	151
Rys. 42 Porównanie aktywności katalitycznej wszystkich związków koordynacyjnych zsyntetyzowanych w badaniu w procesie oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu z danymi z literatury [229,291].	152
Rys. 43 Porównanie wydajności reakcji oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu związków przedstawionych w niniejszym badaniu z danymi z literatury [188].	153
Rys. 44 Przykładowe widma FTIR produktów oligomeryzacji etylenu, katalizowanej przez VO ₂	154
Rys. 45 Przykładowe widma FTIR produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu, katalizowanej przez Ni ^I	164
Rys. 46 Przykładowe widmo FTIR produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu, katalizowanej przez Ni ^{II}	172
Rys. 47 Przykładowe widmo FTIR produktu oligomeryzacji norbornenu, katalizowanej przez VO ₁	179
Rys. 48 Przykładowe widmo FTIR produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu, katalizowanej przez Ni ^{II}	186

Rys. 49 Przykładowe widmo FTIR produktu kooligomeryzacji etylenu z norbornenem, katalizowanej przez Ni5.	191
--	-----

➤ MATERIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE

Rys. S1 Widma absorpcyjne UV–Vis otrzymanych kompleksów niklu(II).	str. S4
Rys. S2 Widma spektroskopii Ramana otrzymanych kompleksów niklu(II).	str. S5
Rys. S3 Widma absorpcyjne UV–Vis otrzymanych kompleksów kobaltu(II/III). ..	str. S7
Rys. S4 Widma spektroskopii Ramana otrzymanych kompleksów kobaltu(II/III).	str. S7
Rys. S5 Widma absorpcyjne UV–Vis otrzymanych kompleksów wanadu(IV/V). .	str. S9
Rys. S6 Widma spektroskopii Ramana otrzymanych kompleksów wanadu(IV/V). ..	str. S9
Rys. S7 Widma absorpcyjne UV–Vis otrzymanych kompleksów molibdenu(VI).	str. S11
Rys. S8 Widma FTIR produktów oligomeryzacji etylenu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Ni1, (B) Ni2, (C) Ni3, (D) Ni4, (E) Ni5, (F) Ni13.	str. S12
Rys. S9 Widma FTIR produktów oligomeryzacji etylenu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Co1, (B) Co2, (C) Co3, (D) Co4, (E) Co5, (F) Co6, (G) Co7	str. S12
Rys. S10 Widma FTIR produktów oligomeryzacji etylenu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) VO1, (B) VO2, (C) VO3, (D) VO4, (E) VO5, (F) VO6, (G) VO7, (H) VO8, (I) VO9.	str. S13
Rys. S11 Widma FTIR produktów oligomeryzacji etylenu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Mo1, (B) Mo2.	str. S13
Rys. S12 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora MAO.	str. S14
Rys. S13 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora TMA.	str. S14
Rys. S14 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S15
Rys. S15 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora MAO.	str. S15
Rys. S16 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora TMA.	str. S16

Rys. S17 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S16
Rys. S18 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora MAO.	str. S17
Rys. S19 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora TMA.	str. S17
Rys. S20 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S18
Rys. S21 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora MAO.	str. S18
Rys. S22 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora TMA.	str. S19
Rys. S23 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S19
Rys. S24 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora MAO.	str. S20
Rys. S25 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora TMA.	str. S20
Rys. S26 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S21
Rys. S27 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora MAO.	str. S21
Rys. S28 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora TMA.	str. S22
Rys. S29 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora MAO.	str. S22
Rys. S30 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora TMA.	str. S23
Rys. S31 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora MAO.	str. S23
Rys. S32 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora TMA.	str. S24
Rys. S33 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S24

Rys. S34 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora MAO.....	str. S25
Rys. S35 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora TMA.	str. S25
Rys. S36 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S26
Rys. S37 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora MAO.....	str. S26
Rys. S38 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora TMA.	str. S27
Rys. S39 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co5 i aktywatora MAO.....	str. S27
Rys. S40 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co6 i aktywatora MAO.....	str. S28
Rys. S41 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co7 i aktywatora MAO.....	str. S28
Rys. S42 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora MAO.	str. S29
Rys. S43 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora TMA.....	str. S29
Rys. S44 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S30
Rys. S45 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora MAO.	str. S30
Rys. S46 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora TMA.....	str. S31
Rys. S47 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S31
Rys. S48 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO3 i aktywatora MAO.	str. S32
Rys. S49 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO4 i aktywatora MAO.	str. S32
Rys. S50 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO5 i aktywatora MAO.	str. S33

Rys. S51 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO6 i aktywatora MAO.	str. S33
Rys. S52 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO7 i aktywatora MAO.	str. S34
Rys. S53 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora MAO.	str. S34
Rys. S54 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora TMA.	str. S35
Rys. S55 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S35
Rys. S56 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora MAO.	str. S36
Rys. S57 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora TMA.	str. S36
Rys. S58 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora MAO.	str. S37
Rys. S59 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora TMA.	str. S37
Rys. S60 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S38
Rys. S61 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora MAO.	str. S38
Rys. S62 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora TMA.	str. S39
Rys. S63 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora MAO.	str. S39
Rys. S64 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora TMA.	str. S40
Rys. S65 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S40
Rys. S66 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora MAO.	str. S41
Rys. S67 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora TMA.	str. S41

Rys. S68 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₂ i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S42
Rys. S69 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₃ i aktywatora MAO.	str. S42
Rys. S70 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₃ i aktywatora TMA.	str. S43
Rys. S71 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₃ i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S43
Rys. S72 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₄ i aktywatora MAO.	str. S44
Rys. S73 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₄ i aktywatora TMA.	str. S44
Rys. S74 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₄ i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S45
Rys. S75 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₅ i aktywatora MAO.	str. S45
Rys. S76 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₅ i aktywatora TMA.	str. S46
Rys. S77 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₅ i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S46
Rys. S78 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₁₃ i aktywatora MAO.	str. S47
Rys. S79 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni ₁₃ i aktywatora TMA.	str. S47
Rys. S80 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co ₁ i aktywatora MAO.	str. S48
Rys. S81 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co ₁ i aktywatora TMA.	str. S48
Rys. S82 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co ₂ i aktywatora MAO.	str. S49
Rys. S83 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co ₂ i aktywatora TMA.	str. S49
Rys. S84 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co ₂ i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S50

Rys. S85 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora MAO.....	str. S50
Rys. S86 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora TMA.	str. S51
Rys. S87 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S51
Rys. S88 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora MAO.....	str. S52
Rys. S89 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora TMA.	str. S52
Rys. S90 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co5 i aktywatora MAO.....	str. S53
Rys. S91 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co6 i aktywatora MAO.....	str. S53
Rys. S92 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co7 i aktywatora MAO.....	str. S54
Rys. S93 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora MAO.	str. S54
Rys. S94 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora TMA.....	str. S55
Rys. S95 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S55
Rys. S96 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora MAO.	str. S56
Rys. S97 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora TMA.....	str. S56
Rys. S98 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S57
Rys. S99 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO3 i aktywatora MAO.	str. S57
Rys. S100 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO4 i aktywatora MAO.	str. S58
Rys. S101 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO5 i aktywatora MAO.	str. S58

Rys. S102 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO6 i aktywatora MAO.	str. S59
Rys. S103 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO7 i aktywatora MAO.	str. S59
Rys. S104 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora MAO.	str. S60
Rys. S105 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora TMA.	str. S60
Rys. S106 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S61
Rys. S107 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora MAO.	str. S61
Rys. S108 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora TMA.	str. S62
Rys. S109 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora MAO.	str. S62
Rys. S110 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora TMA.	str. S63
Rys. S111 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora Et ₂ AlCl.	str. S63
Rys. S112 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora MAO.	str. S64
Rys. S113 Krzywa TG produktu oligomeryzacji etylenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora TMA.	str. S64
Rys. S114 Widma FTIR produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Ni1, (B) Ni2, (C) Ni3, (D) Ni4, (E) Ni5, (F) Ni13.	str. S65
Rys. S115 Widma FTIR produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Co1, (B) Co2, (C) Co3, (D) Co4.	str. S65
Rys. S116 Widma FTIR produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) VO1, (B) VO2, (C) VO8, (D) VO9.	str. S66
Rys. S117 Widma FTIR produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Mo1, (B) Mo2.	str. S66
Rys. S118 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora MAO.	str. S67

-
- Rys. S119** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora TMA. str. S67
- Rys. S120** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora MAO. str. S68
- Rys. S121** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora TMA. str. S68
- Rys. S122** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora MAO. str. S69
- Rys. S123** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora TMA. str. S69
- Rys. S124** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora MAO. str. S70
- Rys. S125** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora TMA. str. S70
- Rys. S126** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora MAO. str. S71
- Rys. S127** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora TMA. str. S71
- Rys. S128** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora MAO. str. S72
- Rys. S129** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora TMA. str. S72
- Rys. S130** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora MAO. str. S73
- Rys. S131** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora TMA. str. S73
- Rys. S132** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora MAO. str. S74
- Rys. S133** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora TMA. str. S74
- Rys. S134** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora MAO. str. S75
- Rys. S135** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora TMA. str. S75

Rys. S136 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora MAO.....	str. S76
Rys. S137 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora TMA.....	str. S76
Rys. S138 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora MAO.	str. S77
Rys. S139 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora TMA.	str. S77
Rys. S140 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora MAO.	str. S78
Rys. S141 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora TMA.	str. S78
Rys. S142 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora MAO.	str. S79
Rys. S143 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora TMA.	str. S79
Rys. S144 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora MAO.	str. S80
Rys. S145 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora TMA.	str. S80
Rys. S146 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora MAO.....	str. S81
Rys. S147 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora TMA.	str. S81
Rys. S148 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora MAO.....	str. S82
Rys. S149 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora TMA.	str. S82
Rys. S150 Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora MAO.....	str. S83
Rys. S151 Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora TMA.	str. S83
Rys. S152 Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora MAO.....	str. S84

-
- Rys. S153** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora TMA. str. S84
- Rys. S154** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora MAO. str. S85
- Rys. S155** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora TMA. str. S85
- Rys. S156** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora MAO. str. S86
- Rys. S157** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora TMA. str. S86
- Rys. S158** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora MAO. str. S87
- Rys. S159** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora TMA. str. S87
- Rys. S160** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora MAO. str. S88
- Rys. S161** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora TMA. str. S88
- Rys. S162** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora MAO. str. S89
- Rys. S163** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora TMA. str. S89
- Rys. S164** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora MAO. str. S90
- Rys. S165** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora TMA. str. S90
- Rys. S166** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora MAO. str. S91
- Rys. S167** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora TMA. str. S91
- Rys. S168** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora MAO. str. S92
- Rys. S169** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora TMA. str. S92

-
- Rys. S170** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora MAO. str. S93
- Rys. S171** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora TMA. str. S93
- Rys. S172** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora MAO. str. S94
- Rys. S173** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora TMA. str. S94
- Rys. S174** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora MAO. str. S95
- Rys. S175** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora TMA. str. S95
- Rys. S176** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora TMA. str. S96
- Rys. S177** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora TMA. str. S96
- Rys. S178** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora MAO. str. S97
- Rys. S179** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora TMA. str. S97
- Rys. S180** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora MAO. str. S98
- Rys. S181** Krzywa TG produktu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora TMA. str. S98
- Rys. S182** Widma FTIR produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Ni1, (B) Ni2, (C) Ni3, (D) Ni4, (E) Ni5 (F) Ni13. str. S99
- Rys. S183** Widma FTIR produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Co1, (B) Co2, (C) Co3, (D) Co4. str. S99
- Rys. S184** Widma FTIR produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) VO1, (B) VO2, (C) VO8, (D) VO9. ... str. S100
- Rys. S185** Widma FTIR produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Mo1, (B) Mo2. str. S100

Rys. S186 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora MAO.	str. S101
Rys. S187 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora TMA.	str. S101
Rys. S188 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora MAO.	str. S102
Rys. S189 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora TMA.	str. S102
Rys. S190 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora MAO.	str. S103
Rys. S191 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora TMA.	str. S103
Rys. S192 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora MAO.	str. S104
Rys. S193 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora TMA.	str. S104
Rys. S194 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora MAO.	str. S105
Rys. S195 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora TMA.	str. S105
Rys. S196 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora MAO.	str. S106
Rys. S197 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora TMA.	str. S106
Rys. S198 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora MAO.	str. S107
Rys. S199 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora TMA.	str. S107
Rys. S200 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora MAO.	str. S108
Rys. S201 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora TMA.	str. S108
Rys. S202 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora MAO.	str. S109

Rys. S203 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora TMA.	str. S109
Rys. S204 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora MAO.	str. S110
Rys. S205 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora TMA.	str. S110
Rys. S206 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora MAO.	str. S111
Rys. S207 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora TMA.	str. S111
Rys. S208 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora MAO.	str. S112
Rys. S209 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora TMA.	str. S112
Rys. S210 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora MAO.	str. S113
Rys. S211 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora TMA.	str. S113
Rys. S212 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora MAO.	str. S114
Rys. S213 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora TMA.	str. S114
Rys. S214 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora MAO.	str. S115
Rys. S215 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora TMA.	str. S115
Rys. S216 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora MAO.	str. S116
Rys. S217 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora TMA.	str. S116
Rys. S218 Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora MAO.	str. S117
Rys. S219 Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora TMA.	str. S117

- Rys. S220** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora MAO. str. S118
- Rys. S221** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora TMA. str. S118
- Rys. S222** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora MAO. str. S119
- Rys. S223** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora TMA. str. S119
- Rys. S224** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora MAO. str. S120
- Rys. S225** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora TMA. str. S120
- Rys. S226** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora MAO. str. S121
- Rys. S227** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora TMA. str. S121
- Rys. S228** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora MAO. str. S122
- Rys. S229** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora TMA. str. S122
- Rys. S230** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora MAO. str. S123
- Rys. S231** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co1 i aktywatora TMA. str. S123
- Rys. S232** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora MAO. str. S124
- Rys. S233** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora TMA. str. S124
- Rys. S234** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora MAO. str. S125
- Rys. S235** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora TMA. str. S125
- Rys. S236** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora MAO. str. S126

- Rys. S237** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora TMA. str. S126
- Rys. S238** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora MAO. str. S127
- Rys. S239** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora TMA. str. S127
- Rys. S240** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora MAO. str. S128
- Rys. S241** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora TMA. str. S128
- Rys. S242** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora MAO. str. S129
- Rys. S243** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora TMA. str. S129
- Rys. S244** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora MAO. str. S130
- Rys. S245** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora TMA. str. S130
- Rys. S246** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora MAO. str. S131
- Rys. S247** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora TMA. str. S131
- Rys. S248** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora MAO. str. S132
- Rys. S249** Krzywa TG produktu oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora TMA. str. S132
- Rys. S250** Widma FTIR produktów oligomeryzacji norbornenu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Ni1, (B) Ni2, (C) Ni3, (D) Ni4, (E) Ni5 (F) Ni13. ... str. S133
- Rys. S251** Widma FTIR produktów oligomeryzacji norbornenu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Co1, (B) Co2, (C) Co3. str. S133
- Rys. S252** Widma FTIR produktów oligomeryzacji norbornenu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) VO1, (B) VO2, (C) VO3, (D) VO4. str. S134
- Rys. S253** Widma FTIR produktów oligomeryzacji norbornenu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Mo1, (B) Mo2. str. S134

-
- Rys. S254** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora MAO..... str. S135
- Rys. S255** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora TMA. str. S135
- Rys. S256** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora MAO..... str. S136
- Rys. S257** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora TMA. str. S136
- Rys. S258** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora MAO..... str. S137
- Rys. S259** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora TMA. str. S137
- Rys. S260** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora MAO..... str. S138
- Rys. S261** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora TMA. str. S138
- Rys. S262** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora MAO..... str. S139
- Rys. S263** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora TMA. str. S139
- Rys. S264** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora MAO..... str. S140
- Rys. S265** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora TMA. str. S140
- Rys. S266** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora MAO..... str. S141
- Rys. S267** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora TMA..... str. S141
- Rys. S268** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora MAO..... str. S142
- Rys. S269** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora TMA..... str. S142
- Rys. S270** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora MAO..... str. S143

-
- Rys. S271** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora TMA..... str. S143
- Rys. S272** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora MAO. str. S144
- Rys. S273** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora TMA. str. S144
- Rys. S274** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora MAO. str. S145
- Rys. S275** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora TMA. str. S145
- Rys. S276** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora MAO. str. S146
- Rys. S277** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora TMA. str. S146
- Rys. S278** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora MAO. str. S147
- Rys. S279** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora TMA. str. S147
- Rys. S280** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora MAO..... str. S148
- Rys. S281** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora TMA. str. S148
- Rys. S282** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora MAO..... str. S149
- Rys. S283** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora TMA. str. S149
- Rys. S284** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora MAO..... str. S150
- Rys. S285** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1 i aktywatora TMA. str. S150
- Rys. S286** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora MAO..... str. S151
- Rys. S287** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2 i aktywatora TMA. str. S151

Rys. S288	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora MAO.....	str. S152
Rys. S289	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3 i aktywatora TMA.	str. S152
Rys. S290	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora MAO.....	str. S153
Rys. S291	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4 i aktywatora TMA.	str. S153
Rys. S292	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora MAO.....	str. S154
Rys. S293	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora TMA.	str. S154
Rys. S294	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora MAO.....	str. S155
Rys. S295	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni13 i aktywatora TMA.	str. S155
Rys. S296	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora MAO.....	str. S156
Rys. S297	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora TMA.....	str. S156
Rys. S298	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora MAO.....	str. S157
Rys. S299	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora TMA.....	str. S157
Rys. S300	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora MAO.....	str. S158
Rys. S301	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co4 i aktywatora TMA.....	str. S158
Rys. S302	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora MAO.	str. S159
Rys. S303	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora TMA.....	str. S159
Rys. S304	Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora MAO.	str. S160

-
- Rys. S305** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora TMA. str. S160
- Rys. S306** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora MAO. str. S161
- Rys. S307** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO8 i aktywatora TMA. str. S161
- Rys. S308** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora MAO. str. S162
- Rys. S309** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO9 i aktywatora TMA. str. S162
- Rys. S310** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora MAO. str. S163
- Rys. S311** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora TMA. str. S163
- Rys. S312** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora MAO. str. S164
- Rys. S313** Krzywa TG produktu oligomeryzacji norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo2 i aktywatora TMA. str. S164
- Rys. S314** Widma FTIR produktów oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Ni1, (B) Ni2, (C) Ni3, (D) Ni4, (E) Ni5, (F) Ni6, (G) Ni7, (H) Ni8, (I) Ni9, (J) Ni10, (K) Ni11, (L) Ni12. str. S165
- Rys. S315** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1. str. S166
- Rys. S316** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2. str. S166
- Rys. S317** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3. str. S167
- Rys. S318** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4. str. S167
- Rys. S319** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5. str. S168
- Rys. S320** Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni6. str. S168

Rys. S321 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni7.	str. S169
Rys. S322 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni8.	str. S169
Rys. S323 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni9.	str. S170
Rys. S324 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni10.	str. S170
Rys. S325 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni11.	str. S171
Rys. S326 Krzywa DSC produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni12.	str. S171
Rys. S327 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni1.	str. S172
Rys. S328 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni2.	str. S172
Rys. S329 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni3.	str. S173
Rys. S330 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni4.	str. S173
Rys. S331 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5.	str. S174
Rys. S332 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni6.	str. S174
Rys. S333 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni7.	str. S175
Rys. S334 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni8.	str. S175
Rys. S335 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni9.	str. S176
Rys. S336 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni10.	str. S176
Rys. S337 Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni11.	str. S177

- Rys. S338** Krzywa TG produktu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni12. str. S177
- Rys. S339** Widma FTIR produktów kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanych przy użyciu katalizatorów (A) Ni5, (B) Co2, (C) Co3, (D) VO1, (E) VO2, (F) VO8, (G) Mo1. str. S178
- Rys. S340** Krzywa DSC produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora Et₂AlCl. str. S179
- Rys. S341** Krzywa DSC produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora Et₂AlCl. str. S179
- Rys. S342** Krzywa DSC produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora Et₂AlCl. str. S180
- Rys. S343** Krzywa DSC produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora Et₂AlCl. str. S180
- Rys. S344** Krzywa DSC produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora Et₂AlCl. str. S181
- Rys. S345** Krzywa DSC produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora Et₂AlCl. str. S181
- Rys. S346** Krzywa TG produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Ni5 i aktywatora Et₂AlCl. str. S182
- Rys. S347** Krzywa TG produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co2 i aktywatora Et₂AlCl. str. S182
- Rys. S348** Krzywa TG produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Co3 i aktywatora Et₂AlCl. str. S183
- Rys. S349** Krzywa TG produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO1 i aktywatora Et₂AlCl. str. S183
- Rys. S350** Krzywa TG produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora VO2 i aktywatora Et₂AlCl. str. S184
- Rys. S351** Krzywa TG produktu kooligomeryzacji etylenu i norbornenu otrzymanego z zastosowaniem katalizatora Mo1 i aktywatora Et₂AlCl. str. S184

SPIS TABEL

Tabela 1. Podsumowanie analizy UV-Vis dla nowo zsyntetyzowanych kompleksów niklowych.	98
Tabela 2. Tabela porównawcza danych spektroskopowych uzyskanych w trakcie badania oraz danych literaturowych dla związków niklowych.	99
Tabela 3. Podsumowanie analizy UV-Vis dla nowo zsyntetyzowanych kompleksów kobaltowych.	108
Tabela 4. Tabela porównawcza danych spektroskopowych uzyskanych w trakcie badania oraz danych literaturowych dla związków kobaltowych.	109
Tabela 5. Podsumowanie analizy UV-Vis dla nowo zsyntetyzowanych kompleksów wanadowych.	114
Tabela 6. Tabela porównawcza danych spektroskopowych uzyskanych w trakcie badania oraz danych literaturowych dla związków wanadowych.	115
Tabela 7. Podsumowanie analizy UV-Vis dla nowo zsyntetyzowanych kompleksów molibdenowych.	121
Tabela 8. Porównanie logarytmów stałych trwałości dla nowo zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych.	122
Tabela 9. Wyniki procesu oligomeryzacji etylenu.	126
Tabela 10. Wyniki procesu oligomeryzacji prop-2-en-1-olu oraz 2-chloroprop-2-en-1-olu.	129
Tabela 11. Wyniki procesu oligomeryzacji norbornenu.	133
Tabela 12. Wyniki procesu oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu.	135
Tabela 13. Wyniki procesu kooligomeryzacji etylen-norbornen.	137
Tabela 14. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS produktów oligomeryzacji etylenu.	155
Tabela 15. Wyniki analizy DSC produktów oligomeryzacji etylenu.	159
Tabela 16. Wyniki analizy TG dla produktów oligomeryzacji etylenu.	161
Tabela 17. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS dla produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu.	165
Tabela 18. Wyniki analizy DSC dla produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu.	168
Tabela 19. Wyniki analizy TG produktów oligomeryzacji prop-2-en-1-olu.	169

Tabela 20. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu.	173
Tabela 21. Wyniki analizy DSC dla produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu.	176
Tabela 22. Wyniki analizy TG dla produktów oligomeryzacji 2-chloroprop-2-en-1-olu.	177
Tabela 23. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS dla produktów oligomeryzacji norbornenu.	180
Tabela 24. Wyniki analizy DSC dla produktów oligomeryzacji norbornenu.	183
Tabela 25. Wyniki analizy TG dla produktów oligomeryzacji norbornenu.	184
Tabela 26. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS dla produktów oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu.	187
Tabela 27. Poszczególne temperatury produktów oligomeryzacji izocyjanku cykloheksylu, określone na podstawie analizy DSC.	188
Tabela 28. Podsumowanie wyników analizy MALDI-TOF-MS dla produktów kooligomeryzacji etylenu oraz norbornenu.	192
Tabela 29. Wyniki analizy DSC dla produktów kooligomeryzacji etylenu oraz norbornenu.	192
Tabela 30. Wyniki analizy TG dla produktów kooligomeryzacji etylenu oraz norbornenu.	193
Tabela 31. Syntetyczne zestawienie najważniejszych wskaźników dorobku naukowego, bibliometrycznego i organizacyjnego (na dzień 03.08.2026).	270

➤ MATERIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE

Tabela S1. Parametry zbierania i przetwarzania danych dyfrakcyjnych oraz refinacji struktur dla badanych związków niklowych.	S3
Tabela S2. Parametry zbierania i przetwarzania danych dyfrakcyjnych oraz refinacji struktur dla badanych związków kobaltowych.	S5
Tabela S3. Parametry zbierania i przetwarzania danych dyfrakcyjnych oraz refinacji struktur dla badanych związków wanadowych.	S8
Tabela S4. Parametry zbierania i przetwarzania danych dyfrakcyjnych oraz refinacji struktur dla badanych związków molibdenowych.	S10

BIBLIOGRAFIA

- [1] Aziz K.N., Ahmed K.M., Omer R.A., Qader A.F., Abdulkareem E.I., A review of coordination compounds: Structure, stability, and biological significance, *Rev. Inorg. Chem.* 45 (2025) 1–19. <https://doi.org/10.1515/revic-2024-0035>.
- [2] Rasyda Y.A., Rahardjo S.B., Nurdiah F., Synthesis and characterization of nickel(II) complex with diphenylamine, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 578 (2019) 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/578/1/012008>.
- [3] Chernyshev V.M., Ananikov V.P., Nickel and palladium catalysis: Stronger demand than ever, *ACS Catal.* 12 (2022) 1180–1200. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04705>.
- [4] Tasker S.Z., Standley E.A., Jamison T.F., Recent advances in homogeneous nickel catalysis, *Nature* 509 (2014) 299–309. <https://doi.org/10.1038/nature13274>.
- [5] Ananikov V.P., Nickel: The "Spirited Horse" of transition metal catalysis, *ACS Catal.* 5 (2015) 1964–1971. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00072>.
- [6] Collinson S.R., Schröder M., Nickel: Inorganic & Coordination Chemistry, in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia150>.
- [7] Nielsen F.H., Nickel, in: E. Frieden (Ed.), *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*, Springer US, Boston, MA, 1984, pp. 293–308. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4775-0_12.
- [8] Renfrew A.K., O'Neill E.S., Hambley T.W., New E.J., Harnessing the properties of cobalt coordination complexes for biological applications, *Coord. Chem. Rev.* 375 (2018) 221–233. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.027>.
- [9] Bernhardt P.V., Lawrance G.A., Cobalt, in: J.A. McCleverty, T.J. Meyer (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 1–145. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/05083-0>.
- [10] Blackman A.G., Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry, in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia046>.
- [11] Gupta S., Fernandes R., Patel R., Spreitzer M., Patel N., A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications, *Appl. Catal. A Gen.* 661 (2023) 119254. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119254>.

- [12] Michibata H. (Ed.), *Vanadium*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-0913-3>.
- [13] Richards R.L., Vanadium: Inorganic & Coordination Chemistry, in: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0236>.
- [14] Lagerkvist B.J.S., Oskarsson A., Vanadium, in: G.F. Nordberg, B.A. Fowler, M. Nordberg, L.T. Friberg (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 905–923. <https://doi.org/10.1016/B978-012369413-3/50101-4>.
- [15] Vanadium and its compounds, in: *Vanadium*, Elsevier, Amsterdam, 2021, pp. 9–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818898-9.00002-4>.
- [16] Mitchell P.C.H., Coordination compounds of molybdenum, *Coord. Chem. Rev.* 1 (1966) 315–350. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80143-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80143-5).
- [17] Barceloux D.G., Molybdenum, *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 37 (1999) 231–237. <https://doi.org/10.1081/CLT-100102422>.
- [18] Young C.G., Molybdenum, in: J.A. McCleverty, T.J. Meyer (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 415–527. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/03033-4>.
- [19] Le Garff P., Losus R.M., Chaudhary S., Dobrzańska L., Tailoring the dimensionality of metal complexes via ligand modifications, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 80 (2024) 19–26. <https://doi.org/10.1107/S2052520623010260>.
- [20] Kótai L., Metal complexes with N-donor ligands, *Inorganics* 12 (2024) 130. <https://doi.org/10.3390/inorganics12050130>.
- [21] House D.A., Ammonia & N-donor ligands, in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia009>.
- [22] Jambor R., Novák M., Low-valent N-coordinated cations and dications of heavier Group 14 elements: Lewis acids or bases?, *Eur. J. Inorg. Chem.* 26 (2023) e202300505. <https://doi.org/10.1002/ejic.202300505>.
- [23] Sánchez-Férez F., Solans-Monfort X., Rodríguez-Santiago L., Calvet T., Font-Bardia M., Pons J., Structure-directing factors and photophysical properties of five Cu(I)-

iodide materials with N-donor heteroaromatic ligands, *J. Solid State Chem.* 333 (2024) 124639. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124639>.

[24] Robin A.Y., Fromm K.M., Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2127–2157. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.013>.

[25] Suarez A.I.O., Lyaskovskyy V., Reek J.N.H., van der Vlugt J.I., de Bruin B., Complexes with nitrogen-centered radical ligands: Classification, spectroscopic features, reactivity, and catalytic applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 12510–12529. <https://doi.org/10.1002/anie.201301487>.

[26] Ettehadgui J., Neumann R., Phenanthroline decorated by a crown ether as a module for metallorganic–polyoxometalate hybrid catalysts: The Wacker-type oxidation of alkenes with nitrous oxide as terminal oxidant, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4–5. <https://doi.org/10.1021/ja808523n>.

[27] Bekmukhamedov G.E., Sukhov A.V., Kuchkaev A.M., Khayarov K.R., Dobrynin A.B., Babaev V.M., Yakhvarov D.G., Catalytic performance of nickel(II) complexes bearing 1,10-phenanthroline-based ligands in homogeneous ethylene oligomerization, *Polyhedron* 223 (2022) 115978. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115978>.

[28] Bianchini C., Giambastiani G., Luconi L., Meli A., Olefin oligomerization, homopolymerization and copolymerization by late transition metals supported by (imino)pyridine ligands, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 431–455. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.013>.

[29] Ogden M.I., Beer P.D., Water & O-donor ligands, in: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0238>.

[30] Zhao X.-L., Sun W.-Y., The organic ligands with mixed N-/O-donors used in construction of functional metal–organic frameworks, *CrystEngComm* 16 (2014) 3247–3262. <https://doi.org/10.1039/C3CE41791C>.

[31] Kolhe N.H., Tamboli Y., Bawazir H.A., Parihar V.S., Advances in mixed-ligand transition metal complexes: Chromone derivatives and N,O-donor ligands – a comprehensive review, *Polyhedron* 284 (2026) 117900. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2025.117900>.

- [32] Martínez S., Veiga N., Torres J., Kremer C., Mendoza C., Polynuclear complexes in solution: An experimental and theoretical study on the interaction of nitrilotripropionate anion with metal ions, *Inorg. Chim. Acta* 483 (2018) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.051>.
- [33] Redshaw C., Coordination chemistry of the larger calixarenes, *Coord. Chem. Rev.* 244 (2003) 45–70. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00099-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00099-7).
- [34] Tuskaev V.A., Kolosov N.A., Kurmaev D.A., Gagieva S.C., Khrustalev V.N., Ikonnikov N.S., Efimov N.N., Ugolkova E.A., Minin V.V., Bulychev B.M., Vanadium(IV) and vanadium(V) coordination compounds with an 8-hydroxyquinoline derivative: Synthesis, structure and catalytic activity in the polymerization of ethylene, *J. Organomet. Chem.* 798 (2015) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.04.004>.
- [35] Kepeňová M., Samolova E., Smolková R., Potočník I., Copper(II) complexes of 8-hydroxyquinoline derivatives: Alternative methods for obtaining crystals suitable for X-ray structural analysis, *Transition Met. Chem.* 50 (2025) 905–918. <https://doi.org/10.1007/s11243-025-00666-2>.
- [36] de Vries I., Tsiompanaki G., Perrakis A., Joosten R.P., Halogen bonds between ligands and proteins: Can we use them in validation?, *Protein Sci.* 34 (2025) e70321. <https://doi.org/10.1002/pro.70321>.
- [37] Rendine S., Pieraccini S., Forni A., Sironi M., Halogen bonding in ligand–receptor systems in the framework of classical force fields, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 19508–19516. <https://doi.org/10.1039/C1CP22436K>.
- [38] Muthaiah S., Bhatia A., Kannan M., Stability of metal complexes, in: *Stability and Applications of Coordination Compounds*, IntechOpen, London, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90894>.
- [39] Raos N., Miličević A., Estimation of stability constants of coordination compounds using models based on topological indices, *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.* 60 (2009) 123–128. <https://doi.org/10.2478/10004-1254-60-2009-1923>.
- [40] The solubility of coordination compounds: Relationship to composition and structure, in: *Synthetic Coordination Chemistry: Principles and Practice*, World Scientific, Singapore, 1996, pp. 35–57. https://doi.org/10.1142/9789812831378_0002.

- [41] Umebayashi Y., Persson I., Ion solvation in non-aqueous and mixed solvents, in: *Metal Ions and Complexes in Solution*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2023, pp. 140–150. <https://doi.org/10.1039/BK9781839169601-00140>.
- [42] Ahrlund S., Complex formation in protic and aprotic media, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 2019–2039. <https://doi.org/10.1351/pac197951102019>.
- [43] Burger K., *Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents*, 1st ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2012.
- [44] Tilley R.J.D., Transition metal ion colors, in: *Encyclopedia of Color Science and Technology*, Springer International Publishing, Cham, 2023, pp. 1522–1530. https://doi.org/10.1007/978-3-030-89862-5_256.
- [45] Colour from atoms and ions, in: *Colour and the Optical Properties of Materials*, Wiley, Chichester, 2010, pp. 247–308. <https://doi.org/10.1002/9780470974773.ch7>.
- [46] McGlynn S.P., Azumi T., Kumar D., Color phenomenon in post-transition-metal salts, *Chem. Rev.* 81 (1981) 475–489. <https://doi.org/10.1021/cr00045a003>.
- [47] Coia A., Ruddick J., Kuang O., Wang L.-Q., Exploring the role and variability of 3d transition metal complexes in artistic coloration through a bottom-up scientific approach, *Colorants* 3 (2024) 152–174. <https://doi.org/10.3390/colorants3020012>.
- [48] Kettle S.F.A., Magnetic properties of transition metal complexes, in: *Physical Inorganic Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1996, pp. 185–210. https://doi.org/10.1007/978-3-662-25191-1_9.
- [49] Winpenny R.E.P., The structures and magnetic properties of complexes containing 3d- and 4f-metals, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 447–452. <https://doi.org/10.1039/A827447Z>.
- [50] Khan H., Yerramilli A.S., D'Oliveira A., Alford T.L., Boffito D.C., Patience G.S., Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD, *Can. J. Chem. Eng.* 98 (2020) 1255–1266. <https://doi.org/10.1002/cjce.23747>.
- [51] Harris K.D.M., Tremayne M., Kariuki B.M., Contemporary advances in the use of powder X-ray diffraction for structure determination, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 1626–1651. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010504\)40:9<1626::AID-ANIE16260>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010504)40:9<1626::AID-ANIE16260>3.0.CO;2-7).

- [52] Bunaciu A.A., Udriștioiu E.G., Aboul-Enein H.Y., X-ray diffraction: Instrumentation and applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [53] Li J., Sun J., Application of X-ray diffraction and electron crystallography for solving complex structure problems, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 2737–2745. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00366>.
- [54] Penner-Hahn J.E., X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 190–192 (1999) 1101–1123. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00160-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00160-5).
- [55] Djomgoue P., Njopwouo D., FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 3 (2013) 275–282. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2013.34037>.
- [56] Mink J., Papai I., Gal M., Goggin P.L., Recent developments of FT-IR and Raman spectroscopy in coordination chemistry, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 973–978. <https://doi.org/10.1351/pac198961050973>.
- [57] Al-Amin K., Kawsar Md., Mamun Md.T.R.B., Hossain Md.S., Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: A review, *Nanoscale Adv.* 7 (2025) 6677–6702. <https://doi.org/10.1039/D5NA00522A>.
- [58] Daniel C., Electronic spectroscopy and photoreactivity in transition metal complexes, *Coord. Chem. Rev.* 238–239 (2003) 143–166. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00295-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00295-3).
- [59] Ibrahim O.O., Kabantiyok R.Z., Chinemerem E.D., Oluwadarasimi E.F., Sparsha M.S.Y.Z., Mohsin U., Ikeji A.C., Abdulrahman M.I., Ojewumi M.E., Camilla S.M., Advanced characterization techniques for organic and inorganic materials: Emerging trends, innovations, and multidisciplinary applications, *World J. Adv. Res. Rev.* 26 (2025) 279–314. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2025.26.3.2188>.
- [60] Shin J., Lim M.H., Han J., NMR spectroscopic investigations of transition metal complexes in organometallic and bioinorganic chemistry, *Bull. Korean Chem. Soc.* 45 (2024) 593–613. <https://doi.org/10.1002/bkcs.12853>.
- [61] Pastor A., Martínez-Viviente E., NMR spectroscopy in coordination supramolecular chemistry: A unique and powerful methodology, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 2314–2345. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.01.025>.

- [62] Ju M., Kim J., Shin J., EPR spectroscopy: A versatile tool for exploring transition metal complexes in organometallic and bioinorganic chemistry, *Bull. Korean Chem. Soc.* 45 (2024) 835–862. <https://doi.org/10.1002/bkcs.12899>.
- [63] Roessler M.M., Salvadori E., Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2534–2553. <https://doi.org/10.1039/C6CS00565A>.
- [64] Coats A.W., Redfern J.P., Thermogravimetric analysis. A review, *Analyst* 88 (1963) 906–924. <https://doi.org/10.1039/AN9638800906>.
- [65] Cornils B., Herrmann W.A., Concepts in homogeneous catalysis: The industrial view, *J. Catal.* 216 (2003) 23–31. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00128-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00128-8).
- [66] van Leeuwen P.W.N.M., Catalysis, homogeneous, in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 457–490. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00085-5>.
- [67] Páez D.E., Green chemistry and homogeneous catalysis, in: *Homogeneous Catalysis: Concepts and Basics*, Elsevier, Amsterdam, 2024, pp. 333–351. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15181-1.00002-X>.
- [68] Morán-González L., Burnage A.L., Nova A., Balcells D., AI approaches to homogeneous catalysis with transition metal complexes, *ACS Catal.* 15 (2025) 9089–9105. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c01202>.
- [69] Cole-Hamilton D.J., Tooze R.P. (Eds.), *Catalyst Separation, Recovery and Recycling*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006. <https://doi.org/10.1007/1-4020-4087-3>.
- [70] Shelke Y.G., Yashmeen A., Gholap A.V.A., Gharpure S.J., Kapdi A.R., Homogeneous catalysis: A powerful technology for the modification of important biomolecules, *Chem. Asian J.* 13 (2018) 2991–3013. <https://doi.org/10.1002/asia.201801020>.
- [71] Yang W., Filonenko G.A., Pidko E.A., Performance of homogeneous catalysts viewed in dynamics, *Chem. Commun.* 59 (2023) 1757–1768. <https://doi.org/10.1039/D2CC005625A>.
- [72] Stradiotto M., Lundgren R.J. (Eds.), *Ligand Design in Metal Chemistry*, Wiley, Hoboken, 2016. <https://doi.org/10.1002/9781118839621>.

- [73] Erkey C., Introduction to coordination compounds, in: *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam, 2011, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045329-3.00001-9>.
- [74] van Leeuwen H.P., Metal speciation dynamics and bioavailability: Inert and labile complexes, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3743–3748. <https://doi.org/10.1021/es990362a>.
- [75] Crichton R.R., Basic coordination chemistry for biologists, in: *Biological Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2012, pp. 21–34. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53782-9.00002-4>.
- [76] Deeth R.J., Inverted ligand fields: A conceptual dilemma for molecular orbital theory, *Dalton Trans.* 55 (2026) 141–151. <https://doi.org/10.1039/D5DT02371H>.
- [77] Neese F., Introduction to ligand field theory, in: *Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 23–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56351-4.00002-6>.
- [78] Gerloch M., The ligand-field regime, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 10 (1991) 229–237. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(91\)80052-R](https://doi.org/10.1016/0169-7439(91)80052-R).
- [79] Gole M.T., Pauls P., Hartlaub S.F., Nataro C., Rossiter L.M., O'Connor A.R., Chan B.C., Synthesis and electronic properties of transition metal complexes containing sulfonamidoquinoline ligands, *Polyhedron* 205 (2021) 115269. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115269>.
- [80] King H.C.A., Körös E., Nelson S.M., Transmission of electronic effects in transition metal complexes, *Nature* 196 (1962) 572–573. <https://doi.org/10.1038/196572a0>.
- [81] Shul'pin G.B., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Metal complexes containing redox-active ligands in oxidation of hydrocarbons and alcohols: A review, *Catalysts* 9 (2019) 1046. <https://doi.org/10.3390/catal9121046>.
- [82] Moock K.H., Macgregor S.A., Heath G.A., Derrick S., Boéré R.T., Stabilization of high oxidation states in transition metals. An electrochemical and computational study of structurally comparable molybdenum and tungsten complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 2067–2076. <https://doi.org/10.1039/DT9960002067>.
- [83] Nero T.-R., Studvick C.M., Boggiano A.C., Bernbeck M.G., Popov I.A., La Pierre H.S., Ligand design criteria for the stability of high oxidation state praseodymium complexes, *Inorg. Chem.* 65 (2026) 1991–2001. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c05024>.

- [84] Torrent-Sucarrat M., Liu S., De Proft F., Steric effect: Partitioning in atomic and functional group contributions, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 3698–3702. <https://doi.org/10.1021/jp8096583>.
- [85] Bott G., Field L.D., Sternhell S., Steric effects. A study of a rationally designed system, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5618–5626. <https://doi.org/10.1021/ja00537a036>.
- [86] Kays D.L., Extremely bulky amide ligands in main group chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 1004–1018. <https://doi.org/10.1039/C5CS00513B>.
- [87] Heuer-Jungemann A., Feliu N., Bakaimi I., Hamaly M., Alkilany A., Chakraborty I., Masood A., Casula M.F., Kostopoulou A., Oh E., Susumu K., Stewart M.H., Medintz I.L., Stratakis E., Parak W.J., Kanaras A.G., The role of ligands in the chemical synthesis and applications of inorganic nanoparticles, *Chem. Rev.* 119 (2019) 4819–4880. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00733>.
- [88] Kitos A.A., Mavragani N., Murugesu M., Brusso J.L., A chelate like no other: Exploring the synthesis, coordination chemistry and applications of imidoyl amidine frameworks, *Mater. Adv.* 1 (2020) 2688–2706. <https://doi.org/10.1039/D0MA00720J>.
- [89] Haas K.L., Franz K.J., Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4921–4960. <https://doi.org/10.1021/cr900134a>.
- [90] Martell A.E., The chelate effect, in: *Coordination Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 1967, pp. 272–294. <https://doi.org/10.1021/ba-1967-0062.ch019>.
- [91] Richens D.T., Ligand substitution reactions at inorganic centers, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1961–2002. <https://doi.org/10.1021/cr030705u>.
- [92] Jordan R.B., Ligand substitution reactions, in: *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, Oxford University Press, Oxford, 2007. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195301007.003.0005>.
- [93] Swaddle T.W., Ligand substitution dynamics in metal complexes, in: *Physical Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 2010, pp. 339–393. <https://doi.org/10.1002/9780470602577.ch8>.

- [94] Herrmann W.A., Cornils B., Organometallic homogeneous catalysis—Quo vadis?, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1048–1067. <https://doi.org/10.1002/anie.199710481>.
- [95] Coq B., Figueras F., Structure–activity relationships in catalysis by metals: Some aspects of particle size, bimetallic and supports effects, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 1753–1783. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00058-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00058-7).
- [96] Muhammad Q., Tan C., Chen C., Concerted steric and electronic effects on α -diimine nickel- and palladium-catalyzed ethylene polymerization and copolymerization, *Sci. Bull.* 65 (2020) 300–307. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.11.019>.
- [97] Gong Y., Li S., Gong Q., Zhang S., Liu B., Dai S., Systematic investigations of ligand steric effects on α -diimine nickel-catalyzed olefin polymerization and copolymerization, *Organometallics* 38 (2019) 2919–2926. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00267>.
- [98] Dai J., Dai S., Impact of *o*-aryl halogen effects on ethylene polymerization: Steric vs. electronic effects, *Dalton Trans.* 53 (2024) 9286–9293. <https://doi.org/10.1039/D4DT00850B>.
- [99] *Advanced Strategies for Catalyst Design*, MDPI, Basel, 2021. <https://doi.org/10.3390/books978-3-0365-0557-2>.
- [100] Patra S.G., Das N.K., Recent advancement on the mechanism of olefin metathesis by Grubbs catalysts: A computational perspective, *Polyhedron* 200 (2021) 115096. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115096>.
- [101] Balcar H., Roth W.J., Hybrid catalysts for olefin metathesis and related polymerizations, in: *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, (2013), pp. 1–26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53876-5.00001-5>.
- [102] Qin Z., Nanostructure design of catalysts: Latest advances and prospects, *Nanomaterials* 13 (2023) 1980. <https://doi.org/10.3390/nano13131980>.
- [103] David E., Kopac J., Assessment of the catalytic performances of nanocomposite materials based on 13X zeolite, calcium oxide and metal zinc particles in the residual biomass pyrolysis process, *Nanomaterials* 12 (2022) 3841. <https://doi.org/10.3390/nano12213841>.

- [104] Li K.-T., Yang C.-N., Propylene polymerization catalyzed by metallocene/methylaluminoxane systems on rice husk ash, *Molecules* 24 (2019) 1467. <https://doi.org/10.3390/molecules24081467>.
- [105] Xu X., Sui Y., Huang W., Chen W., Li X., Li Y., Wang G., Ye H., Zhong H., Upgraded heterogenization of homogeneous catalytic systems by hollow porous organic frameworks with hierarchical porous shell for efficient carbon dioxide conversion, *Asian J. Org. Chem.* 11 (2022) e202100727. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202100727>.
- [106] Chen F., Jiang X., Zhang L., Lang R., Qiao B., Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis, *Chin. J. Catal.* 39 (2018) 893–898. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63047-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63047-5).
- [107] Rajapaksha R., Samanta P., Quadrelli E.A., Canivet J., Heterogenization of molecular catalysts within porous solids: The case of Ni-catalyzed ethylene oligomerization from zeolites to metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 52 (2023) 8059–8076. <https://doi.org/10.1039/D3CS00188A>.
- [108] Zou C., Si G., Chen C., A general strategy for heterogenizing olefin polymerization catalysts and the synthesis of polyolefins and composites, *Nat. Commun.* 13 (2022) 1954. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29533-9>.
- [109] Hellman A.N., Torquato N.A., Foster M.E., Dun C., Reynolds J.E., Yu C.J., Tran A.D., Shivanna M., Garcia G.F.H., Yang J., Chen Y., Su J., Urban J.J., Allendorf M.D., Stavila V., Heterogenization of homogeneous ruthenium(II) catalysts for carbon-neutral dehydrogenation of polyalcohols, *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023) 7353–7362. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00462>.
- [110] Falivene L., Cao Z., Petta A., Serra L., Poater A., Oliva R., Scarano V., Cavallo L., Towards the online computer-aided design of catalytic pockets, *Nat. Chem.* 11 (2019) 872–879. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0319-5>.
- [111] Zhang L., Bing Q., Qin H., Yu L., Li H., Deng D., Artificial intelligence for catalyst design and synthesis, *Matter* 8 (2025) 102138. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2025.102138>.
- [112] Chen Z., Li H., Xu X., Wang Z., Jiang Y., Luo Y., Wang L., Yang W., The structure–property relationship of metallocene-based ethylene oligomerization catalysts using DFT and graph neural networks, *Dalton Trans.* 54 (2025) 4069–4081. <https://doi.org/10.1039/D4DT03065F>.

- [113] Wu Y., Development and application of green catalysts: Challenges, optimization, and future perspectives, *Highlights Sci. Eng. Technol.* 116 (2024) 308–314. <https://doi.org/10.54097/3mn50856>.
- [114] Wang H.-F., Chen L., Pang H., Kaskel S., Xu Q., MOF-derived electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 1414–1448. <https://doi.org/10.1039/C9CS00906J>.
- [115] Nakade P.G., Singh G., Sen S., Inamuddin, Tri-liquid phase transfer catalysis: A green reaction technology, in: *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Elsevier, Amsterdam, (2020), pp. 453–480. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819539-0.00017-8>.
- [116] Hutley T.J., Ouederni M., Polyolefins—The history and economic impact, in: *Polyolefin Compounds and Materials*, Springer, Cham, (2016), pp. 13–50. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25982-6_2.
- [117] Sauter D., Taoufik M., Boisson C., Polyolefins, a success story, *Polymers* 9 (2017) 185. <https://doi.org/10.3390/polym9060185>.
- [118] van Genabeek B., Lamers B.A.G., Hawker C.J., Meijer E.W., Gutekunst W.R., Schmidt B.V.K.J., Properties and applications of precision oligomer materials: Where organic and polymer chemistry join forces, *J. Polym. Sci.* 59 (2021) 373–403. <https://doi.org/10.1002/pol.20200862>.
- [119] Shubkin R.L., Baylerian M.S., Maler A.R., Olefin oligomer synthetic lubricants: Structure and mechanism of formation, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 15–19. <https://doi.org/10.1021/i360073a005>.
- [120] Sailors H.R., Hogan J.P., History of polyolefins, *J. Macromol. Sci. A* 15 (1981) 1377–1402. <https://doi.org/10.1080/00222338108056789>.
- [121] Small B.L., Carney M.J., Holman D.M., O'Rourke C.E., Halfen J.A., New chromium complexes for ethylene oligomerization: Extended use of tridentate ligands in metal-catalyzed olefin polymerization, *Macromolecules* 37 (2004) 4375–4386. <https://doi.org/10.1021/ma035554b>.
- [122] Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M., New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6414–6415. <https://doi.org/10.1021/ja00128a054>.

[123] Olivier-Bourbigou H., Breuil P.A.R., Magna L., Michel T., Espada Pastor M.F., Delcroix D., Nickel-catalyzed olefin oligomerization and dimerization, *Chem. Rev.* 120 (2020) 7919–7983. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00076>.

[124] Zheng H., Gao H., Noncovalent interactions in late transition metal-catalyzed polymerization of olefins, *Macromolecules* 57 (2024) 6899–6913. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c01112>.

[125] Patel N., Valodkar V., Tembe G., Recent developments in catalyst systems for selective oligomerization and polymerization of higher α -olefins, *Polym. Chem.* 14 (2023) 2542–2571. <https://doi.org/10.1039/D3PY00028A>.

[126] Chen C., Designing catalysts for olefin polymerization and copolymerization: Beyond electronic and steric tuning, *Nat. Rev. Chem.* 2 (2018) 6–14. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0003-0>.

[127] Camacho D.H., Guan Z., Designing late-transition metal catalysts for olefin insertion polymerization and copolymerization, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7879–7893. <https://doi.org/10.1039/C0CC01535K>.

[128] Mitchell N.E., Long B.K., Recent advances in thermally robust, late transition metal-catalyzed olefin polymerization, *Polym. Int.* 68 (2019) 14–26. <https://doi.org/10.1002/pi.5694>.

[129] Bahuleyan B.K., Park D.-W., Ha C.-S., Kim I., Advances in late transition metal catalysts for olefin polymerization/oligomerization, *Catal. Surv. Asia* 10 (2006) 65–73. <https://doi.org/10.1007/s10563-006-9008-7>.

[130] Soares J.B.P., Pérez O., Coordination polymerization, in: *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, Wiley, Hoboken, NJ, (2013), pp. 85–104. <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch5>.

[131] Klabunde U., Itten S.D., Nickel catalysis for ethylene homo- and copolymerization, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 123–134. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(87\)80023-8](https://doi.org/10.1016/0304-5102(87)80023-8).

[132] Cossee P., Ziegler–Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler–Natta catalysts, *J. Catal.* 3 (1964) 80–88. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90095-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90095-8).

[133] McGuinness D.S., Davies N.W., Horne J., Ivanov I., Unraveling the mechanism of polymerization with the Phillips catalyst, *Organometallics* 29 (2010) 6111–6116. <https://doi.org/10.1021/om100883n>.

- [134] O'Reilly M.E., Dutta S., Veige A.S., β -Alkyl elimination: Fundamental principles and some applications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 8105–8145. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00054>.
- [135] Ma Z., Yang W., Sun W.-H., Recent progress on transition metal (Fe, Co, Ni, Ti and V) complex catalysts in olefin polymerization with high thermal stability, *Chin. J. Chem.* 35 (2017) 531–540. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201600720>.
- [136] Chen E.Y.-X., Marks T.J., Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: Activators, activation processes, and structure–activity relationships, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1391–1434. <https://doi.org/10.1021/cr980462j>.
- [137] Zhang Y., Zhang Y., Jian Z., A comprehensive picture on chain walking olefin polymerization, *Polymer* 265 (2023) 125578. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125578>.
- [138] Guo L., Dai S., Sui X., Chen C., Palladium- and nickel-catalyzed chain walking olefin polymerization and copolymerization, *ACS Catal.* 6 (2016) 428–441. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02426>.
- [139] Zhang Y., Zhang Y., Hu X., Wang C., Jian Z., Advances on controlled chain walking and suppression of chain transfer in catalytic olefin polymerization, *ACS Catal.* 12 (2022) 14304–14320. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04272>.
- [140] Abazari M., Jamjah R., Abdollahi H., Investigation of optimal condition of ethylene polymerization using a new trimetallic high-performance Ziegler–Natta catalyst: Experimental design and polymer characterization, *Catal. Lett.* 153 (2023) 622–633. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03974-9>.
- [141] Moeini N., Teimoury H., Salimi M., Bahri-Laleh N., Joshaghani M., Duran J., Poater A., Posada-Pérez S., Influence of the reaction conditions on the Ziegler–Natta-catalyzed ethylene polymerization: Kinetics and properties of the resulting polymers, *Polymer* 293 (2024) 126640. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126640>.
- [142] Pongchan T., Praserttham P., Jongsomjit B., Temperature effect on propylene polymerization behavior over Ziegler–Natta catalyst with different cocatalyst systems, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 025309. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab726d>.
- [143] Zhang Q., Lin W., Liu T., Ye Z., Liang T., Sun W.-H., Fluorinated sterically bulky mononuclear and binuclear 2-iminopyridylnickel halides for ethylene polymerization:

Effects of ligand frameworks and remote substituents, *ACS Omega* 6 (2021) 30157–30172. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05418>.

[144] Wang C., Kang X., Mu H., Jian Z., Positive effect of polar solvents in olefin polymerization catalysis, *Macromolecules* 55 (2022) 5441–5447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00472>.

[145] Rappé A.K., Skiff W.M., Casewit C.J., Modeling metal-catalyzed olefin polymerization, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1435–1456. <https://doi.org/10.1021/cr9902493>.

[146] Mecking S., Held A., Bauers F.M., Aqueous catalytic polymerization of olefins, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 544–561. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020215\)41:4<544::AID-ANIE544>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020215)41:4<544::AID-ANIE544>3.0.CO;2-U).

[147] Xing Y., Liu S., Li Z., Recent progress in dinuclear transition metal catalysts for olefin polymerization, *Macromol. Rapid Commun.* 46 (2025) e2500091. <https://doi.org/10.1002/marc.202500091>.

[148] Imanishi Y., Naga N., Recent developments in olefin polymerizations with transition metal catalysts, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1147–1198. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00014-4).

[149] Padmanabhan S., Sarma K.R., Sharma S., Synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene using traditional heterogeneous Ziegler–Natta catalyst systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4866–4871. <https://doi.org/10.1021/ie802000n>.

[150] Li H.-T., Gu J., Shu N.-Z., He G.-L., Zheng H.-G., Zhang C.-L., Novel Ti@COF catalysts for the preparation of ultra-high molecular weight linear polyethylene, *CrystEngComm* 27 (2025) 1541–1547. <https://doi.org/10.1039/D5CE00042D>.

[151] Kurokawa H., Hayasaka M., Yamamoto K., Sakuragi T., Ohshima M., Miura H., Self-assembled heterogeneous late transition metal catalysts for ethylene polymerization: A new approach to simple preparation of iron and nickel complexes immobilized in clay mineral interlayers, *Catal. Commun.* 47 (2014) 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.12.009>.

[152] Dai S., Zhou S., Zhang W., Chen C., Systematic investigations of ligand steric effects on α -diimine palladium-catalyzed olefin polymerization and copolymerization, *Macromolecules* 49 (2016) 8855–8862. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02104>.

- [153] Popeney C.S., Guan Z., Effect of ligand electronics on the stability and chain transfer rates of substituted Pd(II) α -diimine catalysts, *Macromolecules* 43 (2010) 4091–4097. <https://doi.org/10.1021/ma100220n>.
- [154] Popeney C., Guan Z., Ligand electronic effects on late transition metal polymerization catalysts, *Organometallics* 24 (2005) 1145–1155. <https://doi.org/10.1021/om048988j>.
- [155] Hu X., Wang C., Jian Z., Comprehensive studies of the ligand electronic effect on unsymmetrical α -diimine nickel(II)-promoted ethylene (co)polymerizations, *Polym. Chem.* 11 (2020) 4005–4012. <https://doi.org/10.1039/D0PY00536C>.
- [156] Hirano M., Tanaka Y., Komine N., Synthesis of and catalytic linear cross-dimerizations by an electron-deficient cyclic diene complex of ruthenium(0), *Organometallics* 37 (2018) 4173–4176. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00645>.
- [157] Wang F.-Z., Tian S.-S., Li R.-P., Li W.-M., Chen C.-L., Ligand steric effects on naphthyl- α -diimine nickel-catalyzed α -olefin polymerization, *Chin. J. Polym. Sci.* 36 (2018) 157–162. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2038-6>.
- [158] Alsaygh A.A., Distinct new catalysts for utilization of ethylene gas to polymer and oligomer, *Appl. Petrochem. Res.* 3 (2013) 101–105. <https://doi.org/10.1007/s13203-013-0036-8>.
- [159] Gunasekara T., Preston A.Z., Zeng M., Abu-Omar M.M., Highly regioselective α -olefin dimerization using zirconium and hafnium amine bis(phenolate) complexes, *Organometallics* 36 (2017) 2934–2939. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00359>.
- [160] Dong J.-Y., Hu Y., Design and synthesis of structurally well-defined functional polyolefins via transition metal-mediated olefin polymerization chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 47–65. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.05.008>.
- [161] Huang X., Zheng J., Zhou J., Wu Y., Wang J., Raza S., Liu P., Wang W.-J., Shi S., Recent advances in transition metal-catalyzed ethylene/polar olefin copolymerization, *Coord. Chem. Rev.* 548 (2026) 217147. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217147>.
- [162] Zhou G., Cui L., Mu H., Jian Z., Custom-made polar monomers utilized in nickel- and palladium-promoted olefin copolymerization, *Polym. Chem.* 12 (2021) 3878–3892. <https://doi.org/10.1039/D1PY00492A>.

- [163] Pawlak M., Drzeżdżon J., Jacewicz D., The greener side of polymers in the light of d-block metal complexes as precatalysts, *Coord. Chem. Rev.* 484 (2023) 215122. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215122>.
- [164] Wu R., Klingler Wu W., Stieglitz L., Gaan S., Rieger B., Heuberger M., Recent advances on α -diimine Ni and Pd complexes for catalyzed ethylene (co)polymerization: A comprehensive review, *Coord. Chem. Rev.* 474 (2023) 214844. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214844>.
- [165] Deng H., Zheng H., Gao H., Pei L., Gao H., Late transition metal catalysts with chelating amines for olefin polymerization, *Catalysts* 12 (2022) 936. <https://doi.org/10.3390/catal12090936>.
- [166] Yang Y., Wang H., Huang L., Nishiura M., Higaki Y., Hou Z., Terpolymerization of ethylene and two different methoxyaryl-substituted propylenes by scandium catalyst makes tough and fast self-healing elastomers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 26192–26198. <https://doi.org/10.1002/anie.202111161>.
- [167] Wang C., Luo G., Nishiura M., Song G., Yamamoto A., Luo Y., Hou Z., Heteroatom-assisted olefin polymerization by rare-earth metal catalysts, *Sci. Adv.* 3 (2017) e1701011. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701011>.
- [168] Ajala O.A., Ono M., Nakayama Y., Tanaka R., Shiono T., Copolymerization of ethylene with functionalized 1,1-disubstituted olefins using a fluorenylamido-ligated titanium catalyst, *Polymers* 16 (2024) 236. <https://doi.org/10.3390/polym16020236>.
- [169] Zhang Y., Jian Z., Polar additive triggered chain walking copolymerization of ethylene and fundamental polar monomers, *Polym. Chem.* 13 (2022) 4966–4972. <https://doi.org/10.1039/D2PY00934J>.
- [170] Tron G.C., Isocyanide Chemistry. Applications in Synthesis and Material Science. Edited by Valentine G. Nenajdenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 12659–12659. <https://doi.org/10.1002/anie.201209150>.
- [171] Nenajdenko V., *Isocyanide Chemistry*, Wiley, (2012). <https://doi.org/10.1002/9783527652532>.
- [172] Massarotti A., Brunelli F., Aprile S., Giustiniano M., Tron G.C., Medicinal chemistry of isocyanides, *Chem. Rev.* 121 (2021) 10742–10788. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00143>.

- [173] Dömling A., Ugi I., Multicomponent reactions with isocyanides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3168–3210. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000915\)39:18<3168::AID-ANIE3168>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000915)39:18<3168::AID-ANIE3168>3.0.CO;2-U).
- [174] Patil P., Ahmadian-Moghaddam M., Dömling A., Isocyanide 2.0, *Green Chem.* 22 (2020) 6902–6911. <https://doi.org/10.1039/D0GC02722G>.
- [175] Morocco A.P., Cyanides, *Crit. Care Clin.* 21 (2005) 691–705. <https://doi.org/10.1016/j.ccc.2005.06.002>.
- [176] Mironov M.A., General aspects of isocyanide reactivity, in: *Isocyanide Chemistry*, Wiley, (2012), pp. 35–73. <https://doi.org/10.1002/9783527652532.ch2>.
- [177] Boyarskiy V.P., Bokach N.A., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y., Metal-mediated and metal-catalyzed reactions of isocyanides, *Chem. Rev.* 115 (2015) 2698–2779. <https://doi.org/10.1021/cr500380d>.
- [178] Pawlak M., Pobłocki K., Drzeżdżon J., Gawdzik B., Jacewicz D., Isocyanates and isocyanides – life-threatening toxins or essential compounds?, *Sci. Total Environ.* 934 (2024) 173250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173250>.
- [179] Ugi I., Fetzer U., Eholzer U., Knupfer H., Offermann K., Isonitrile syntheses, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 472–484. <https://doi.org/10.1002/anie.196504721>.
- [180] Sugimoto M., Ito Y., Transition metal-mediated polymerization of isocyanides, in: *Adv. Polym. Sci.*, (2004), pp. 77–136. <https://doi.org/10.1007/b95531>.
- [181] Pawlak M., Drzeżdżon J., Jarzemska K.N., Jacewicz D., Optimizing nickel(II) complex catalysts for high-yield oligomerization of cyclohexyl isocyanide, *Inorg. Chem.* 64 (2025) 4844–4853. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c04516>.
- [182] Yamamoto Y., Takizawa T., Hagihara N., Polymerization of isonitriles, *Nippon Kagaku Zasshi* 87 (1966) 1355–1359.
- [183] Millich F., Polymerization of isocyanides, *Chem. Rev.* 72 (1972) 101–113. <https://doi.org/10.1021/cr60276a001>.
- [184] Drenth W., Nolte R.J.M., Poly(iminomethylenes): Rigid rod helical polymers, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 30–35. <https://doi.org/10.1021/ar50133a005>.
- [185] Deming T.J., *Nickel Mediated Polymerizations of Isocyanides*, University of California, Berkeley, (1993).

- [186] Deming T.J., Novak B.M., Mechanistic studies on the nickel-catalyzed polymerization of isocyanides, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9101–9111. <https://doi.org/10.1021/ja00073a028>.
- [187] Cheng T., Bai T., Huang D., Qin A., Ling J., Tang B.Z., Stereochemistry-tunable isocyanide-based polymerization, *Macromolecules* 54 (2021) 11289–11295. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01721>.
- [188] Nolte R.J.M., Stephany R.W., Drenth W., Polyisocyanides, synthesis and isomerization to polycyanides, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 92 (1973) 83–91. <https://doi.org/10.1002/recl.19730920109>.
- [189] Liu N., Zhou L., Wu Z.-Q., Alkyne-palladium(II)-catalyzed living polymerization of isocyanides: An exploration of diverse structures and functions, *Acc. Chem. Res.* 54 (2021) 3953–3967. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00489>.
- [190] Gao R.-T., Duan B.-H., Zong Y., Liu N., Wu Z.-Q., Controlled isocyanide polymerization: Towards helical polymers with chiral functions, *Prog. Polym. Sci.* 172 (2026) 102056. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2025.102056>.
- [191] Jimaja S., Varlas S., Xie Y., Foster J.C., Taton D., Dove A.P., O'Reilly R.K., Nickel-catalyzed coordination polymerization-induced self-assembly of helical poly(aryl isocyanide)s, *ACS Macro Lett.* 9 (2020) 226–232. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00972>.
- [192] Liu D., Song B., Wang J., Li B., Wang B., Li M., Qin A., Tang B.Z., CO₂-involved and isocyanide-based three-component polymerization toward functional heterocyclic polymers with self-assembly and sensing properties, *Macromolecules* 54 (2021) 4112–4119. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00312>.
- [193] Heath R., Isocyanate-based polymers, in: *Brydson's Plastics Materials*, Elsevier, (2017), pp. 799–835. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00028-1>.
- [194] Cai Z., Ren Y., Li X., Shi J., Tong B., Dong Y., Functional isocyanide-based polymers, *Acc. Chem. Res.* 53 (2020) 2879–2891. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00514>.
- [195] Tian T., Hu R., Tang B.Z., Room-temperature one-step conversion from elemental sulfur to functional polythioureas through catalyst-free multicomponent polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 6156–6163. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02886>.

- [196] Hu R., Li W., Tang B.Z., Recent advances in alkyne-based multicomponent polymerizations, *Macromol. Chem. Phys.* 217 (2016) 213–224. <https://doi.org/10.1002/macp.201500291>.
- [197] Sarafriz M.M., Safaei M.R., Goodarzi M., Arjomandi M., Experimental investigation and performance optimisation of a catalytic reforming micro-reactor using response surface methodology, *Energy Convers. Manag.* 199 (2019) 111983. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111983>.
- [198] Collis A.E.C., Horváth I.T., Heterogenization of homogeneous catalytic systems, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 912–919. <https://doi.org/10.1039/c1cy00174d>.
- [199] Chen B.W.J., Xu L., Mavrikakis M., Computational methods in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.* 121 (2021) 1007–1048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01060>.
- [200] Shambhawi, Mohan O., Choksi T.S., Lapkin A.A., The design and optimization of heterogeneous catalysts using computational methods, *Catal. Sci. Technol.* 14 (2024) 515–532. <https://doi.org/10.1039/D3CY01160G>.
- [201] Nastaj A., Zwiększanie skali procesu jednoślímakowego wytlaczania tworzyw polimerowych, *Polimery* 66 (2021) 331–340. <https://doi.org/10.14314/polimery.2021.6.1>.
- [202] Anderson N.G., Practical use of continuous processing in developing and scaling up laboratory processes, *Org. Process Res. Dev.* 5 (2001) 613–621. <https://doi.org/10.1021/op0100605>.
- [203] Mendoza Suarez F., Tatarchuk B., Comparative economic analysis of batch vs. continuous manufacturing in catalytic heterogeneous processes: Impact of catalyst activity maintenance and materials costs on total costs of manufacturing in the production of fine chemicals and pharmaceuticals, *J. Flow Chem.* 15 (2025) 21–38. <https://doi.org/10.1007/s41981-024-00342-z>.
- [204] Li C.-J., Anastas P.T., Green chemistry: Present and future, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1413–1414. <https://doi.org/10.1039/c1cs90064a>.
- [205] Drzeżdżon J., Pawlak M., Matyka N., Sikorski A., Gawdzik B., Jacewicz D., Relationship between antioxidant activity and ligand basicity in the dipicolinate series of oxovanadium(IV) and dioxovanadium(V) complexes, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 9886. <https://doi.org/10.3390/ijms22189886>.

- [206] Pranczk J., Tesmar A., Wyrzykowski D., Inkielewicz-Stępnia I., Jacewicz D., Chmurzyński L., Influence of primary ligands (ODA, TDA) on physicochemical and biological properties of oxidovanadium(IV) complexes with bipy and phen as auxiliary ligands, *Biol. Trace Elem. Res.* 174 (2016) 251–258. <https://doi.org/10.1007/s12011-016-0687-2>.
- [207] Drzeżdżon J., Malinowski J., Chmurzyński L., Jacewicz D., The oxydiacetate and iminodiacetate complexes of oxidovanadium(IV) as a new series of catalysts for the oligomerization of β -olefin derivatives, *Polyhedron* 180 (2020) 114409. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114409>.
- [208] Shahid M., Anjuli, Tasneem S., Mantasha I., Ahamad M.N., Sama F., Fatma K., Siddiqi Z.A., Spectral characterization, crystal structures and biological activities of iminodiacetate ternary complexes, *J. Mol. Struct.* 1146 (2017) 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.023>.
- [209] Wyrzykowski D., Pranczk J., Jacewicz D., Tesmar A., Pilarski B., Chmurzyński L., Investigations of ternary complexes of Co(II) and Ni(II) with oxydiacetate anion and 1,10-phenanthroline or 2,2'-bipyridine in solutions, *Open Chem.* 12 (2014) 107–114. <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0353-x>.
- [210] Chen B.-L., Mok K.-F., Ng S.-C., Drew M.G.B., Thiophene-2,5-dicarboxylic acid incorporated self-assembly of one-, two- and three-dimensional coordination polymers, *New J. Chem.* 23 (1999) 877–883. <https://doi.org/10.1039/A901688K>.
- [211] Smrečki N., Kukovec B.-M., Đaković M., Popović Z., Nickel(II) complexes with N-aralkyliminodiacetic acids: Preparation, spectroscopic, structural and thermal characterization, *Inorg. Chim. Acta* 400 (2013) 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.02.017>.
- [212] Grirrane A., Pastor A., Ienco A., Mealli C., Galindo A., Synthesis and molecular structure of oxydiacetate complexes of nickel(II) and cobalt(II). Theoretical analysis of the planar and non-planar conformations of oxydiacetate ligand and oxydiacetic acid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3771–3777. <https://doi.org/10.1039/B201885C>.
- [213] Alarcón-Payer C., Pivetta T., Choquesillo-Lazarte D., González-Pérez J.M., Crisponi G., Castiñeiras A., Niclós-Gutiérrez J., Structural correlations in nickel(II)-thiodiacetate complexes: Molecular and crystal structures and properties of $[\text{Ni}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]$, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 1277–1280. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.10.008>.

- [214] Baggio R., Garland M.T., Percec M., X-ray study on the nickel(II)-oxydiacetic system and its 1,10-phenanthroline and 2,2':6',2''-terpyridine complexes, *Inorg. Chim. Acta* 310 (2000) 103–109. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00249-8).
- [215] Kopel P., Trávníček Z., Marek J., Mroziński J., Syntheses and study on nickel(II) complexes with thiodiglycolic acid and nitrogen-donor ligands. X-ray structures of $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{tdga})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[(\text{en})\text{Ni}(\mu\text{-tdga})_2\text{Ni}(\text{en})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tdgaH_2 = thiodiglycolic acid), *Polyhedron* 23 (2004) 1573–1578. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.03.005>.
- [216] Álvarez L., Grirrane A., Moyano R., Álvarez E., Pastor A., Galindo A., Comparison of the coordination capabilities of thiodiacetate and oxydiacetate ligands through the X-ray characterization and DFT studies of $[\text{V}(\text{O})(\text{tda})(\text{phen})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{V}(\text{O})(\text{oda})(\text{phen})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, *Polyhedron* 29 (2010) 3028–3035. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.08.015>.
- [217] Sakurai H., Tamura H., Okatani K., Mechanism for a New Antitumor Vanadium Complex: Hydroxyl Radical-Dependent DNA Cleavage by 1,10-Phenanthroline Vanadyl Complex in the Presence of Hydrogen Peroxide, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 206 (1995) 133–137. <https://doi.org/10.1006/bbrc.1995.1019>.
- [218] Anjomshoa M., Torkzadeh-Mahani M., Sahihi M., Rizzoli C., Ansari M., Janczak J., Sherafat Esfahani S., Ataei F., Dehkhodaei M., Amirheidari B., Tris-chelated complexes of nickel(II) with bipyridine derivatives: DNA binding and cleavage, BSA binding, molecular docking, and cytotoxicity, *J. Biomol. Struct. Dyn.* 37 (2019) 3887–3904. <https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1534700>.
- [219] Sheldrick G.M., SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. A* 71 (2015) 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [220] Petříček V., Dušek M., Palatinus L., Crystallographic computing system JANA2006: General features, *Z. Kristallogr.* 229 (2014) 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
- [221] Spek A.L., PLATON SQUEEZE: A tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors, *Acta Crystallogr. C* 71 (2015) 9–18. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>.
- [222] Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.

- [223] Farrugia L.J., WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849–854. <https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>.
- [224] Sheldrick G.M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [225] Gans P., Sabatini A., Vacca A., Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs, *Talanta* 43 (1996) 1739–1753. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01958-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01958-3).
- [226] Efthymiou C.G., Raptopoulou C.P., Terzis A., Boča R., Korabic M., Mrozinski J., Perlepes S.P., Bakalbassis E.G., A Systematic Exploration of Nickel(II)/Acetate/Di-2-pyridyl Ketone Chemistry: Neutral and Cationic Tetranuclear Clusters, and a Novel Mononuclear Complex, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006 (2006) 2236–2252. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500898>.
- [227] Jiang L., Zhang D.-Y., Suo J.-J., Gu W., Tian J.-L., Liu X., Yan S.-P., Synthesis, magnetism and spectral studies of six defective dicubane tetranuclear $\{M_4O_6\}$ ($M = Ni, Co, Zn$) and three trinuclear Cd complexes with polydentate Schiff base ligands, *Dalton Trans.* 45 (2016) 10233–10248. <https://doi.org/10.1039/C6DT00380J>.
- [228] King P., Clérac R., Wernsdorfer W., Anson C.E., Powell A.K., Synthesis and magnetism of oxygen-bridged tetranuclear defect dicubane $Co(II)$ and $Ni(II)$ clusters, *Dalton Trans.* (2004) 2670–2676. <https://doi.org/10.1039/B405881J>.
- [229] Newton G.N., Sato H., Shiga T., Oshio H., Stepwise replacement of nickel with cobalt ions in a $[Ni_6]$ cluster, *Dalton Trans.* 42 (2013) 6701. <https://doi.org/10.1039/c3dt50429h>.
- [230] Brewer B., Brooks N.R., Sykes A.G., Characterization of an asymmetric $M(chelate)_2(\mu-Cl)_2MCl_2$ dimer and isolation of corresponding DMSO adducts: X-ray crystal structures of $Co(phen)_2(\mu-Cl)_2CoCl_2 \cdot C_4H_8O$ and $M(chelate)Cl_2(DMSO)_x$ ($Co, x = 1; Ni, x = 2$) complexes, *J. Chem. Crystallogr.* 33 (2003) 663–668. <https://doi.org/10.1023/A:1025381107039>.
- [231] Angeloff A., Daran J.-C., Bernadou J., Meunier B., The Ligand 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarbaldehyde Dioxime can Act Both as a Tridentate and as a Tetradentate Ligand – Synthesis, Characterization and Crystal Structures of its Transition Metal Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000 (2000) 1985–1996. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200009\)2000:9<1985::AID-EJIC1985>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200009)2000:9<1985::AID-EJIC1985>3.0.CO;2-K).

- [232] Kargar H., Kargar K., Fallah-Mehrjardi M., Munawar K.S., Syntheses, characterization, and catalytic potential of novel vanadium and molybdenum Schiff base complexes for the preparation of benzimidazoles, benzoxazoles, and benzothiazoles under thermal and ultrasonic conditions, *Monatshefte für Chemie* 152 (2021) 593–605. <https://doi.org/10.1007/s00706-021-02780-0>.
- [233] Fazary A.E., Bani-Fwazz M.Z., Fawy K.F., Sahlabji T., Awwad N.S., Abd-Rabboh H.S.M., Raman spectra of copper, cobalt, and nickel complexes of nicotinic acid: Equilibrium studies, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 32 (2018) 459. <https://doi.org/10.4314/bcse.v32i3.5>.
- [234] Drzeżdżon J., Mokwa C., Sikorski A., Parnicka P., Zaleska-Medynska A., Malinowski J., Kwiatkowska M., Gawdzik B., Jacewicz D., Bis(5-chloroquinolin-8-olato)-bis(pyridine)-cobalt(II) as new catalytic material, *Sci. Rep.* 12 (2022) 2151. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06312-6>.
- [235] Sureshkumar B., Mary Y.S., Mary Y.S., Suma S., Spectroscopic and DFT investigations of 8-hydroxy quinoline-5-sulfonic acid-5-chloro-8-hydroxyquinoline cocrystal, *Chem. Pap.* 75 (2021) 3387–3399. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01579-x>.
- [236] Zhang H., Meng T., Liu Y., Chen Z., Liu Y., Liang H., Synthesis, characterization and biological evaluation of a cobalt(II) complex with 5-chloro-8-hydroxyquinoline as anticancer agent, *Appl. Organomet. Chem.* 30 (2016) 740–747. <https://doi.org/10.1002/aoc.3498>.
- [237] Ignatova M., Manolova N., Rashkov I., Georgieva A., Toshkova R., Markova N., 5-Amino-8-hydroxyquinoline-containing Electrospun Materials Based on Poly(vinyl alcohol) and Carboxymethyl Cellulose and Their Cu²⁺ and Fe³⁺ Complexes with Diverse Biological Properties: Antibacterial, Antifungal and Anticancer, *Polymers* 15 (2023) 3140. <https://doi.org/10.3390/polym15143140>.
- [238] Amani V., Zavar M., Amani R., Binuclear Nickel(II) Complex Containing 6-Methyl-2,2'-bipyridine and Chloride Ligands: Synthesis, Characterization, Thermal Analyses, and Crystal Structure Determination, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 39 (2020). <https://doi.org/10.30492/ijcce.2020.33338>.
- [239] Ravi J., Hills A.E., Cerasoli E., Rakowska P.D., Ryadnov M.G., FTIR markers of methionine oxidation for early detection of oxidized protein therapeutics, *Eur. Biophys. J.* 40 (2011) 339–345. <https://doi.org/10.1007/s00249-010-0656-1>.

- [240] Skripkin M.Yu., Lindqvist-Reis P., Abbasi A., Mink J., Persson I., Sandström M., Vibrational spectroscopic force field studies of dimethyl sulfoxide and hexakis(dimethyl sulfoxide)scandium(III) iodide, and crystal and solution structure of the hexakis(dimethyl sulfoxide)scandium(III) ion, *Dalton Trans.* (2004) 4038–4049. <https://doi.org/10.1039/B413486A>.
- [241] Cipurković A., Horozić E., Marić S., Mekić L., Junuzović H., Metal Complexes with 8-Hydroxyquinoline: Synthesis and In Vitro Antimicrobial Activity, *Open J. Appl. Sci.* 11 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2021.111001>.
- [242] Calligaris M., Structure and bonding in metal sulfoxide complexes, *Coord. Chem. Rev.* 153 (1996) 83–154. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(95\)01193-5](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)01193-5).
- [243] Smolková R., Smolko L., Samoľová E., Dušek M., Co(II) fenamato, tolfenamato and niflumato complexes with neocuproine: Synthesis, crystal structure, spectral characterization and biological activity, *J. Mol. Struct.* 1272 (2023) 134172. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134172>.
- [244] Clark R.J.H., Williams C.S., The Far-Infrared Spectra of Metal-Halide Complexes of Pyridine and Related Ligands, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 350–357. <https://doi.org/10.1021/ic50025a020>.
- [245] Budantseva N.A., Andreev G.B., Fedoseev A.M., Antipin M.Yu., Crystal Structure and Absorption Spectra of Triguanidinium Bis(N-methyliminodiacetato)dioxoneptunate(V) $\{C(NH_2)_3\}_3[NpO_2(mida)_2]$, *Dokl. Chem.* 384 (2002) 159–162. <https://doi.org/10.1023/A:1016015716193>.
- [246] Zhang J., Wang L.-X., Zhang L., Chen Y., Zhang Q.-T., Co-luminescence properties of terbium ions–benzoic acid–phen complexes doped with europium ions, *Rare Met.* 32 (2013) 599–604. <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0168-0>.
- [247] Gashu M., Aragaw B.A., Tefera M., Abebe A., Cobalt(II) bis-(1,10-phenanthroline) complex electropolymerized glassy carbon electrode and its electrocatalytic sensing of diclofenac in pharmaceuticals and biological samples, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 693 (2024) 133974. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133974>.
- [248] Xu Q., Khokhar A.R., Synthesis and characterization of N-methyliminodiacetato trans-R,R-, trans-S,S-, and cis-1,2-diaminocyclohexane platinum (IV) complexes: Crystal structure of chloro(trans-R,R-1,2-diaminocyclohexane)(N-methyliminodiacetato)platinum(IV) chloride, *J. Inorg. Biochem.* 48 (1992) 217–226. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(92\)84032-I](https://doi.org/10.1016/0162-0134(92)84032-I).

- [249] Abebe A., Hailemariam T., Synthesis and Assessment of Antibacterial Activities of Ruthenium(III) Mixed Ligand Complexes Containing 1,10-Phenanthroline and Guanide, *Bioinorg. Chem. Appl.* (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2016/3607924>.
- [250] Zhang H.-R., Huang K.-B., Chen Z.-F., Liu Y.-C., Liu Y.-N., Meng T., Qin Q.-P., Zou B.-Q., Liang H., Cobalt(II) 8-hydroxyquinoline complexes: structure, cytotoxicity and action mechanism, *MedChemComm* 7 (2016) 806–812. <https://doi.org/10.1039/C6MD00073H>.
- [251] Okuniewski A., Rosiak D., Chojnacki J., Becker B., Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas, *Polyhedron* 90 (2015) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.035>.
- [252] Inoue Y., Kodama S., Taya N., Sato H., Oh-ishi K., Ishii Y., Reductive Formation of a Vanadium(IV/V) Oxide Cluster Complex [V₈O₁₉(4,4'-tBubpy)₃] Having a C₃-Symmetric Propeller-Shaped Nonionic V₈O₁₉ Core, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 7491–7494. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00651>.
- [253] Gong Y., Hu C., Li H., Synthesis and crystal structure of a novel organic–inorganic hybrid hexavanadate [(phen)₄V₆O₁₂(CH₃OH)₄]·2CH₃OH·4H₂O, *J. Mol. Struct.* 749 (2005) 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.03.033>.
- [254] Schindler M., Hawthorne F.C., Baur W.H., Crystal Chemical Aspects of Vanadium: Polyhedral Geometries, Characteristic Bond Valences, and Polymerization of (VO_n) Polyhedra, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1248–1259. <https://doi.org/10.1021/cm990490y>.
- [255] Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Tolis E.J., Lalioti N., Woollins J.D., Slawin A.M.Z., Sigalas M.P., Kabanos T.A., A New Class of Ferromagnetically-Coupled Mixed Valence Vanadium(IV/V) Polyoxometalates, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 695–703. <https://doi.org/10.1002/chem.200390078>.
- [256] Marino N., Lloret F., Julve M., Doyle R.P., Synthetically persistent, self assembled [VIV₂VV₄] polyoxovanadates: Facile synthesis, structure and magnetic analysis, *Dalton Trans.* 40 (2011) 12248. <https://doi.org/10.1039/c1dt11004g>.
- [257] Abedi A., Saemian E., Amani V., Nickel(II) complex containing 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine: Crystal structure and luminescent properties, *J. Struct. Chem.* 56 (2015) 1545–1549. <https://doi.org/10.1134/S0022476615080132>.

- [258] Marandi F., Moeini K., Rudbari H.A., Structural and spectral study of coordination of 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine toward Zn(II) and Cd(II) containing thiocyanato or azido ligands, *Z. Naturforsch. B* 71 (2016) 959–965. <https://doi.org/10.1515/znb-2016-0083>.
- [259] Abd El-Halim H.F., Mohamed G.G., Khalil E.A.M., Synthesis, spectral, thermal and biological studies of mixed ligand complexes with newly prepared Schiff base and 1,10-phenanthroline ligands, *J. Mol. Struct.* 1146 (2017) 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.092>.
- [260] Devi R.K.B., Devi S.P., Singh R.K.H., Synthesis, Characterization and DNA Interaction Study of a New Oxovanadium (IV) Complex Containing Acetylacetone and Dicyandiamide as Ligands, *Spectrosc. Lett.* 45 (2012) 93–103. <https://doi.org/10.1080/00387010.2011.603791>.
- [261] Hosseinyzade S.S., Zonoz F.M., Bahramian B., Nanohybrid Complexes with Molybdenyl Acetylacetonate, Schiff Base and Lacunary Keggin-Type Polyoxometalates: Synthesis and Catalytic Epoxidation of Olefins in the Presence of tert-Butyl Hydroperoxide, *Catal. Lett.* 148 (2018) 1324–1335. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2354-z>.
- [262] D'Cruz O.J., Dong Y., Uckun F.M., Spermicidal Activity of Oxovanadium(IV) Complexes of 1,10-Phenanthroline, 2,2'-Bipyridyl, 5'-Bromo-2'-Hydroxyacetophenone and Derivatives in Humans, *Biol. Reprod.* 60 (1999) 435–444. <https://doi.org/10.1095/biolreprod60.2.435>.
- [263] Zhang H., Xiao X., Lu X., Chai G., Sun Y., Zhan Y., Xu G., A cost-effective method to fabricate VO₂ (M) nanoparticles and films with excellent thermochromic properties, *J. Alloys Compd.* 636 (2015) 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.277>.
- [264] Pranczk J., Wyrzykowski D., Jacewicz D., Sikorski A., Tesmar A., Chmurzyński L., Structural, physico-chemical and antioxidant characteristics of 2,2'-bipyridyl(iminodiacetato)oxidovanadium(IV) dihydrate, *Polyhedron* 100 (2015) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.07.019>.
- [265] Pranczk J., Jacewicz D., Wyrzykowski D., Wojtczak A., Tesmar A., Chmurzyński L., Crystal Structure, Antioxidant Properties and Characteristics in Aqueous Solutions of the Oxidovanadium(IV) Complex [VO(IDA)phen]·2H₂O, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 3343–3349. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500272>.

- [266] Sakakura A., Kondo R., Umemura S., Ishihara K., Catalytic Synthesis of Peptide-Derived Thiazolines and Oxazolines using Bis(quinolinolato)dioxomolybdenum(VI) Complexes, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 1641–1646. <https://doi.org/10.1002/adsc.200700068>.
- [267] Gómez M., Jansat S., Muller G., Noguera G., Teruel H., Moliner V., Cerrada E., Hursthouse M., First Dioxomolybdenum(VI) Complexes Containing Chiral Oxazoline Ligands: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001 (2001) 1071–1076. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200104\)2001:4<1071::AID-EJIC1071>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200104)2001:4<1071::AID-EJIC1071>3.0.CO;2-5).
- [268] Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G.C., Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349–1356. <https://doi.org/10.1039/DT9840001349>.
- [269] Hachuła B., Nowak M., Kusz J., Crystal and Molecular Structure Analysis of 2-Methylimidazole, *J. Chem. Crystallogr.* 40 (2010) 201–206. <https://doi.org/10.1007/s10870-009-9634-9>.
- [270] Kricheldorf H.R., Handbook of Polymer Synthesis, CRC Press, 1991.
- [271] Li J., Chiou M.-F., Bao H., Theoretical study on the Coll/ColIII and Coll/ColIV catalytic cycles in Coll(salen)-catalyzed radical fluorination with various different NF-type fluorinating reagents, *Org. Chem. Front.* (2026). <https://doi.org/10.1039/D6QO00260A>.
- [272] Xu G., Bao Z.-P., Wu X.-F., Cobalt-catalyzed aminocarbonylation of alkyl iodides, *J. Catal.* 452 (2025) 116456. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2025.116456>.
- [273] Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Iglesia E., Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions, *J. Catal.* 181 (1999) 205–216. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2295>.
- [274] Englund J., Dahlin S., Schaefer A., Xie K., Andersson L., Shwan S., Carlsson P.-A., Pettersson L.J., Skoglundh M., Deactivation of a Vanadium-Based SCR Catalyst Used in a Biogas-Powered Euro VI Heavy-Duty Engine Installation, *Catalysts* 10 (2020) 552. <https://doi.org/10.3390/catal10050552>.
- [275] Szymańska A., Nitek W., Oszejca M., Łasocha W., Pamin K., Połtowicz J., Molybdenum Complexes as Catalysts for the Oxidation of Cycloalkanes with

Molecular Oxygen, *Catal. Lett.* 146 (2016) 998–1010. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1716-7>.

[276] Dupé A., Judmaier M.E., Belaj F., Zangger K., Mösch-Zanetti N.C., Activation of molecular oxygen by a molybdenum complex for catalytic oxidation, *Dalton Trans.* 44 (2015) 20514–20522. <https://doi.org/10.1039/C5DT02931G>.

[277] Hashimoto K., Watanabe S., Tarama K., Studies of MoO₃–Al₂O₃ Catalyst in Ethylene Polymerization. III. The Nature of Mo(V) and Its Relation with Activity, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 12–15. <https://doi.org/10.1246/bcsj.49.12>.

[278] Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh., Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials, *Russ. Chem. Rev.* 87 (2018) 1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>.

[279] Hu W., Xie L., Gu C., Zheng W., Tu Y., Yu H., Huang B., Wang L., The nature of active sites of molybdenum sulfide-based catalysts for hydrogen evolution reaction, *Coord. Chem. Rev.* 506 (2024) 215715. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215715>.

[280] Chien J.C.W., Wang B., Metallocene–methylaluminoxane catalysts for olefin polymerization. I. Trimethylaluminum as coactivator, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 26 (1988) 3089–3102. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080261117>.

[281] Kim E.-G., Klein M.L., Density Functional Study of Ethylene–Norbornene Copolymerization via Metallocene and Constrained-Geometry Catalysts, *Organometallics* 23 (2004) 3319–3326. <https://doi.org/10.1021/om034136s>.

[282] Tritto I., Boggioni L., Ferro D.R., Alternating Isotactic Ethylene–Norbornene Copolymers by C₁-Symmetric Metallocenes: Determination of the Copolymerization Parameters and Mechanistic Considerations on the Basis of Pentad Analysis, *Macromolecules* 37 (2004) 9681–9693. <https://doi.org/10.1021/ma048502a>.

[283] Pobłocki K., Białek M., Jarzemska K.N., Baluk M.A., Kamiński R., Rybiński P., Matus K., Drzeżdżon J., Gawdzik B., Jacewicz D., CO₂ Capture by Porous Polymeric Sorbents: From New *cis*–/*trans*–Oxovanadium(IV) Catalyst to Functional Materials, *J. Phys. Chem. B* 129 (2025) 6253–6264. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c01060>.

[284] Drzeżdżon J., Białek M., Anusiewicz I., Zappia S., Lopresti M., Palin L., Milanese M., Baluk M.A., Grubba R., Ordyszewska-Lach A., Jacewicz D., Catalytic Studies of VO(IV) Complexes in Alcohol Oligomerization and Ethylene/(Ethylene-1-octene)

Polymerization: Structure–Activity and Mechanistic Insights, *J. Phys. Chem. B* 129 (2025) 12468–12482. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c05374>.

[285] Chai W., Yu J., Wang L., Hu X., Redshaw C., Sun W.-H., Synthesis, characterization and ethylene oligomerization behavior of N-(2-alkyl-5,6,7-trihydroquinolin-8-ylidene)arylammononickel(II) dichlorides, *Inorg. Chim. Acta* 385 (2012) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.12.008>.

[286] Kinnunen T.-J.J., Haukka M., Pakkanen T.T., Pakkanen T.A., Four-coordinated bipyridine complexes of nickel for ethene polymerization—the role of ligand structure, *J. Organomet. Chem.* 613 (2000) 257–262. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00618-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00618-5).

[287] Drzeżdżon J., Białek M., Parnicka P., Zaleska-Medynska A., Dipicolinate Oxovanadium(IV) Complexes – Well-Defined, Universal Precatalysts for Ethylene Polymerization and Polar Monomers Oligomerization, *ChemistrySelect* 9 (2024). <https://doi.org/10.1002/slct.202303255>.

[288] Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Nedorezova P.M., Krashennnikov V.G., Alkene polymerization reactions with catalysts based on acetylacetonate complexes of vanadium and titanium: effect of cocatalyst, *Polym. Int.* 71 (2022) 338–347. <https://doi.org/10.1002/pi.6335>.

[289] Antonov A.A., Semikolenova N.V., Talsi E.P., Bryliakov K.P., Catalytic ethylene oligomerization on cobalt(II) bis(imino)pyridine complexes bearing electron-withdrawing groups, *J. Organomet. Chem.* 884 (2019) 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.02.002>.

[290] Nyamato G.S., Alam M.G., Ojwach S.O., Akerman M.P., (Pyrazolyl)-(phosphinoyl)pyridine iron(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes: Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies, *J. Organomet. Chem.* 783 (2015) 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.02.015>.

[291] Chen Y., Chen R., Qian C., Dong X., Sun J., Halogen-Substituted 2,6-Bis(imino)pyridyl Iron and Cobalt Complexes: Highly Active Catalysts for Polymerization and Oligomerization of Ethylene, *Organometallics* 22 (2003) 4312–4321. <https://doi.org/10.1021/om0302894>.

[292] Drzeżdżon J., Pawlak M., Gawdzik B., Wypych A., Kramkowski K., Kowalczyk P., Jacewicz D., Dipicolinate Complexes of Oxovanadium(IV) and Dioxovanadium(V) with 2-Phenylpyridine and 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridyl as New Precatalysts for Olefin Oligomerization, *Materials* 15 (2022) 1379. <https://doi.org/10.3390/ma15041379>.

[293] Malinowski J., Jacewicz D., Sikorski A., Urbaniak M., Rybiński P., Parnicka P., Zaleska-Medynska A., Gawdzik B., Drzeżdżon J., Cat-CrNP as new material with catalytic properties for 2-chloro-2-propen-1-ol and ethylene oligomerizations, *Sci. Rep.* 11 (2021) 15212. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94056-0>.

[294] Wang S., Li J., Li X., Tu Y., Recent advances in the chemical recycling of polyesters, *Fundamental Research* 5 (2025) 935–950. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2024.05.014>.

[295] Millich F., Rigid rods and the characterization of polyisocyanides, in: 1975: pp. 117–141. https://doi.org/10.1007/3-540-07460-0_4.

STRESZCZENIE

Kataliza jest jedną z najprężniej rozwijających się dziedzin chemii, napędzaną przez wysokie zapotrzebowanie na selektywne układy katalityczne. Szczególnie intensywny wzrost liczby opracowywanych katalizatorów można zaobserwować w procesach polimeryzacji i oligomeryzacji. Związki koordynacyjne, zwłaszcza zawierające metale z bloku d w centrum metalicznym, należą do najczęściej stosowanych układów w katalizie homogenicznej. Układy katalityczne oparte na jonach metali przejściowych w połączeniu z różnorodnymi ligandami (np. ligandy N-donorowe, pentadienowe) cechują się wysoką reaktywnością, umożliwiającą prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach oraz pozwalającą na uzyskanie wielu funkcjonalnych materiałów.

Przeprowadzone prace badawcze obejmowały syntezę serii związków koordynacyjnych opartych na kationach niklu(II), kobaltu(II/III), oksowanadu(IV/V) oraz molibdenu(VI) zawierających w sferze koordynacyjnej ligandy organiczne, m.in. 1,10-fenantrolinę, 5-chloro-8-hydroksychinolinę oraz 2,2'-bipirydynę. Dokładną strukturę zsyntetyzowanych związków oraz ich właściwości fizykochemiczne określono z wykorzystaniem metod spektroskopowych, analizy XRD oraz badań stabilności termodynamicznej w roztworze wodnym. Zebrane informacje umożliwiły wykorzystanie ich jako katalizatorów w procesach oligomeryzacji i kooligomeryzacji.

Właściwości katalityczne zsyntetyzowanych kompleksów zbadano w procesach oligomeryzacji wybranych olefin (etylenu, prop-2-en-1-olu, 2-chloroprop-2-en-1-olu oraz norbornenu) oraz izocyjanku cykloheksylu, a także kooligomeryzacji etylenu z norbornenem. Otrzymane produkty oligomeryzacji zostały poddane analizie ilościowej oraz jakościowej w celu określenia ich właściwości fizykochemicznych. Różnorodność strukturalna zsyntetyzowanych związków umożliwiła określenie i porównanie wpływu struktury katalizatorów na ich aktywność katalityczną, a także właściwości fizykochemiczne uzyskanych produktów.

Wyniki przedstawione w niniejszym badaniu stanowią istotny wkład w chemię koordynacyjną metali przejściowych, zwłaszcza w kontekście zależności

struktura-aktywność w katalizie koordynacyjnej olefin i izocyjanów. Przeprowadzone badania dostarczają cennych informacji, które mogą zostać wykorzystane przy projektowaniu nowych, bardziej wydajnych systemów katalitycznych do syntezy materiałów polimerowych.

ABSTRACT

Catalysis is one of the fastest-growing fields in chemistry, driven by high demand for selective catalytic systems. A particularly rapid increase in the number of catalysts being developed can be observed in polymerization and oligomerization processes. Coordination compounds, especially those containing d-block metals at the metal center, are among the most commonly used systems in homogeneous catalysis. Catalytic systems based on transition metal ions in combination with various ligands (e.g., N-donor ligands, pentadienyl ligands) are characterized by high reactivity, enable reactions to be carried out under mild conditions, and allow for the production of a wide range of functional materials.

This research included the synthesis of a series of coordination compounds based on nickel(II), cobalt(II/III), oxovanadium(IV/V), and molybdenum(VI), containing organic ligands in the coordination sphere, including 1,10-phenanthroline, 5-chloro-8-hydroxyquinoline, and 2,2'-bipyridine. The exact structure of the synthesized compounds and their physicochemical properties were determined using spectroscopic methods, XRD analysis, and thermodynamic stability studies in aqueous solution. The information gathered enabled their use as catalysts in oligomerization and co-oligomerization processes.

The catalytic properties of the synthesized complexes were investigated in the oligomerization of selected olefins (ethylene, prop-2-en-1-ol, 2-chloroprop-2-en-1-ol, and norbornene) and cyclohexyl isocyanide, as well as in the co-oligomerization of ethylene with norbornene. The resulting oligomerization products were subjected to quantitative and qualitative analysis to determine their physicochemical properties. The structural diversity of the synthesized compounds made it possible to determine and compare the influence of catalyst structure on their catalytic activity, as well as the physicochemical properties of the resulting products.

The results presented in this study represent a significant contribution to transition metal coordination chemistry, particularly in the context of structure-activity relationships in the coordination catalysis of olefins and isocyanides. The research

conducted provided valuable information that can be used in the design of new, more efficient catalytic systems for the synthesis of polymeric materials.

DOROBK NAUKOWY

1. Artykuy naukowe w czasopismach indeksowanych w Journal Citation Reports:

1. **Pawlak M.***, Gontarek M., Jarzemska K.N., Kamiński R., Ponikiewski Ł., Biskup D., Marzec M., Jacewicz D. (2026).

Selective oligomerisation of ethylene and polar olefins catalysed by nickel(II) and vanadium(IV) bipyridine complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 599, 123237.

DOI: 10.1016/j.ica.2026.123237

IF: 3,2 | MNiSW: 70

2. **Pawlak M.***, Drzeżdżon J., Jarzemska K.N., Kamiński R., Datta J., Jacewicz D. (2026).

Structure–activity relationships in Co and V on 1,10-phenanthroline catalysts for oligomerization and co-oligomerization of ethylene and polar olefins. *Polyhedron*, 296, 118209. DOI: 10.1016/j.poly.2026.118209

IF: 2,6 | MNiSW: 100

3. **Pawlak M.***, Drzeżdżon J., Jarzemska K.N., Jacewicz D. (2025).

Optimizing nickel(II) complex catalysts for high-yield oligomerization of cyclohexyl isocyanide. *Inorganic Chemistry*, 64(10), 4844–4853.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c04516

IF: 4,7 | MNiSW: 140

4. **Pawlak M.***, Pobłocki K., Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2025).

Recent developments in polymer chemistry, medicinal chemistry and electro-optics using Ni and Pd-based catalytic systems. *Journal of Materials Chemistry B*, 17(13), 4964–4993. DOI: 10.1039/d4tb02859g

IF: 5,7 | MNiSW: 140

5. **Pawlak M.***, Drzeżdżon J., Jarzemska K.N., Kamiński R., Pobłocki K., Datta J., Jacewicz D. (2025).

Studies of catalytic activity of nickel(II) compounds containing pyridinecarboxylic acids ligands in oligomerization processes of olefins and cyclohexyl isocyanide.

ChemPhysChem, 26(9), 1–11. DOI: 10.1002/cphc.202401142

IF: 2,2 | MNiSW: 100

6. **Pawlak M.***, Drzeżdżon J., Gołbiewska A., Jarzemska K.N., Kamiński R., Pospieszny T., Datta J., Jacewicz D. (2025).

Synthesis of a cobalt(II) bipyridyl complex and its catalytic properties in CO₂-sorbing oligomers. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 28(11), 1–10. DOI: 10.1002/ejic.202400755

IF: 1,8 | MNiSW: 70

7. Pobłocki K., **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2025).

Physicochemical and stopped-flow kinetics study of ligand substitution in oxovanadium(IV) complexes. *Journal of Molecular Liquids*, 425, 127230. DOI: 10.1016/j.molliq.2025.127230

IF: 5,2 | MNiSW: 100

8. Pobłocki K., **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2025).

Catalytic materials based on metal ions for upcycling of plastics into fuels and valuable chemicals. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 162, 100881. DOI: 10.1016/j.mser.2024.100881

IF: 26,8 | MNiSW: 200

9. **Pawlak M.***, Pobłocki K., Drzeżdżon J., Gawdzik B., Jacewicz D. (2024).

Isocyanates – life-threatening toxins or essential compounds. *Science of the Total Environment*, 934, 173250. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.173250

IF: 8,0 | MNiSW: 200

10. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Gawdzik B., Gołbiewska A., Mielczarek P., Nowak A., Wzorek Z., Jacewicz D. (2024).

Comparison of catalytic activities of oxovanadium(IV) and cobalt(II) complexes in ethylene oligomerization. *Polyhedron*, 250, 116810. DOI: 10.1016/j.poly.2023.116810

IF: 2,6 | MNiSW: 100

11. Pobłocki K., **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Gawdzik B., Jacewicz D. (2024).

Clean production of geopolymers as an opportunity for sustainable development of the construction industry. *Science of the Total Environment*, 928, 172579. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.172579

IF: 8,0 | MNiSW: 200

12. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2023).

The greener side of polymers in the light of d-block metal complexes as precatalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, 484, 215122. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215122
IF: 20,3 | MNiSW: 200

13. Drzeżdżon J., **Pawlak M.**, Gawdzik B., Wypych A., Kramkowski K., Kowalczyk P., Jacewicz D. (2022).

Dipicolinate complexes of oxovanadium(IV) and dioxovanadium(V) with 2-phenylpyridine and 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridyl as new precatalysts for olefin oligomerization. Materials, 15(4), 1379. DOI: 10.3390/ma15041379

IF: 3,1 | MNiSW: 140

14. Drzeżdżon J., **Pawlak M.**, Matyka N., Sikorski A., Gawdzik B., Jacewicz D. (2021).

Relationship between antioxidant activity and ligand basicity in the dipicolinate series of oxovanadium(IV) and dioxovanadium(V) complexes. International Journal of Molecular Sciences, 22(18), 9886. DOI: 10.3390/ijms22189886

IF: 4,9 | MNiSW: 140

*autor korespondencyjny

2. Manuskrypty przesłane do redakcji czasopism:

1. **Pawlak M.***, Gontarek M., Jarzemska K.N., Kamiński R., Ponikiewski Ł., Biskup D., Marzec M., Jacewicz D. (2026).

Structure–property relationships in d-block metal complexes with N-donor ligands: synthesis, characterization and catalytic activity. *European Journal of Inorganic Chemistry*– wysłane do czasopisma

IF: 1,8 | MNiSW: 70

2. **Pawlak M.***, Ponikiewski Ł., Jarzemska K.N., Jacewicz D. (2026).

Tuning catalytic performance through metal variation: Ni(II), Co(II) and Mo(VI) 5-chloro-8-hydroxyquinoline complexes in olefin oligomerization. *Journal of Organometallic Chemistry* – wysłane do czasopisma

IF: 2,7 | MNiSW: 70

*autor korespondencyjny

3. Artykuły naukowe w czasopismach nieindeksowanych w Journal Citation Reports:

1. Pobłocki K., **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2024).

Właściwości katalityczne związków koordynacyjnych jonów wanadu w procesie polimeryzacji olefin. *Wiadomości Chemiczne*, 78(3–4), 321–343.

MNiSW: 20

2. **Pawlak M.***, Pobłocki K., Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2023).

Właściwości fizykochemiczne, biologiczne i aplikacyjne izocyjanków – część II: Zastosowanie w medycynie i materiałoznawstwie. *Wiadomości Chemiczne*, 77(3–4), 239–256.

MNiSW: 20

3. **Pawlak M.***, Pobłocki K., Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2023).

Właściwości fizykochemiczne, biologiczne i aplikacyjne izocyjanków – część I: Pochodzenie, otrzymywanie i reakcje chemiczne. *Wiadomości Chemiczne*, 77(3–4), 215–237.

MNiSW: 20

4. Pobłocki K., **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2023).

Zrównoważony rozwój metod otrzymywania biodiesla. *Wiadomości Chemiczne*, 77(11–12), 1073–1095.

MNiSW: 20

5. Pobłocki K., **Pawlak M.**, Walczak J., Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2023).

Właściwości katalityczne i biomedyczne związków zawierających jony rutenu(II) oraz rutenu(III). *Wiadomości Chemiczne*, 77(5–6), 569–595.

MNiSW: 20

6. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2020).

Zastosowanie związków kompleksowych platyny, palladu i kobaltu w medycynie – część I. *Wiadomości Chemiczne*, 74(11–12), 797–822.

MNiSW: 20

7. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2020).

Zastosowanie związków kompleksowych rutenu, złota, wanadu, chromu, bizmutu i technetu w medycynie – część II. *Wiadomości Chemiczne*, 74(11–12), 823–851.

MNiSW: 20

*autor korespondencyjny

4. Projekty badawcze:

1. **Kierownik projektu naukowego** w ramach programu UGrants-Start, *nr 533-BG20-GS19-25*, źródło finansowania: Uniwersytet Gdański, kwota: 15 000 (01–12.2025)

2. **Kierownik projektu naukowego** w ramach programu Badania Młodych Naukowców „Nowe horyzonty w tworzeniu materiałów katalitycznych: zastosowanie jonów niklu(II) jako katalizatorów w procesie oligomeryzacji izocyjanów” *nr 539-T020-B145-24*, źródło finansowania: Uniwersytet Gdański, kwota: 5 000 (03–11.2024)

3. **Kierownik projektu naukowego** w ramach programu Badania Młodych Naukowców „Porównanie aktywności katalitycznej związków kompleksowych wanadu(IV), kobaltu(II) oraz rutenu(II) w procesie oligomeryzacji etylenu” *nr 539-T020-B057-23*, źródło finansowania: Uniwersytet Gdański, kwota: 5 000 (03–11.2023)

5. Nagrody i wyróżnienia:

1. Laureatka Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za znaczące osiągnięcia (rok akademicki 2021/2022)

2. Laureatka „Stypendium Rektora Uniwersytetu Gdańskiego dla najlepszych studentów za wysoką średnią ocen lub osiągnięcia naukowe, artystyczne lub wysokie wyniki sportowe” (rok akademicki 2021/2022)

6. Ustne wystąpienia konferencyjne:

Wystąpienia własne:

1. **Pawlak M.** (2025).

Badania aktywności katalitycznej związków koordynacyjnych niklu(II) jako katalizatorów w procesach oligomeryzacji izocyjanu cykloheksylu oraz wybranych olefin. Seminarium Naukowe Katedry Technologii Środowiska, Szarlota, Polska (04–05.07.2025)

2. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jarzemska K.N., Kamiński R., Pobłocki K., Jacewicz D. (2025).

Polikarboksyłanowe związki niklu(II) jako nowe katalizatory w procesie oligomeryzacji izocyjanu cykloheksylu. XXI Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu Chemii, Biologii i Farmacji”, Nałęczów, Polska (15–18.06.2025)

3. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jarzemska K.N., Kamiński R., Pobłocki K., Jacewicz D. (2024).

Nowe związki koordynacyjne kobaltu(II) z 1,10-fenantroliną i 2,2'-bipirydylem oraz ich właściwości katalityczne w procesie oligomeryzacji olefin. XX Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu Chemii, Biologii i Farmacji”, Jarnołtówek, Polska (26–29.05.2024)

4. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Gawdzik B., Gołąbiewska A., Mielczarek P., Wzorek Z., Pobłocki K., Jacewicz D. (2023).

Badanie korelacji strukturalnych i aktywności katalitycznych związków kompleksowych oksowanadu(IV) i kobaltu(II) w procesie oligomeryzacji etylenu. 47. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture”, Karpacz, Polska (26–29.11.2023)

5. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Gawdzik B., Gołąbiewska A., Mielczarek P., Nowak A., Wzorek Z., Pobłocki K., Jacewicz D. (2023).

Comparison of the catalytic activity of oxovanadium(IV) and cobalt(II) complex compounds in the oligomerization of ethylene. 13th International Vanadium Symposium, Lizbona, Portugalia (22–24.11.2023)

6. **Pawlak M.**, Pobłocki K., Drzeżdżon J., Gawdzik B., Mielczarek P., Wzorek Z., Jacewicz D. (2023).

Porównanie aktywności katalitycznej związków kompleksowych oksowanadu(IV), kobaltu(II) oraz rutenu(II) w procesie oligomeryzacji etylenu. XIX Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu chemii i biologii” (XIX NPCIB), Trzebieszowice, Polska (04–07.06.2023)

Wystąpienia współautorskie:

7. Pobłocki K., Białek M., Jarzemska K.N., Drzeżdżon J., Kamiński R., Zappia S., **Pawlak M.**, Jacewicz D. (2025).

Polikarboksyłanowe związki koordynacyjne oksowanadu(IV) i dioksowanadu(V): synteza, właściwości fizykochemiczne i katalityczne. XXI Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu Chemii, Biologii i Farmacji”, Nałęczów, Polska (15–18.06.2025)

8. Pobłocki K., **Pawlak M.**, Zappia S., Jarzemska K.N., Kamiński R., Drzeżdżon J., Jacewicz D. (2025).

Właściwości katalityczne wybranych związków koordynacyjnych. V Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów (BioOrg 2025), Poznań, Polska (21–22.11.2025)

9. Pobłocki K., **Pawlak M.**, Jarzemska K.N., Kamiński R., Drzeżdżon J., Gołąbiewska A., Schaniel D., Jacewicz D. (2024).

Projektowanie wysoce aktywnych i selektywnych katalizatorów postmetalocenowych stosowanych w procesach oligomeryzacji polarnych monomerów i polimeryzacji olefin. XI Konferencja Naukowa „Innowacje w praktyce”, Lublin, Polska (06–07.06.2024)

10. Pobłocki K., Białek M., Jarzemska K.N., Kamiński R., Baluk M.A., Rybiński P., Drzeżdżon J., Gawdzik B., **Pawlak M.**, Jacewicz D. (2024).

Właściwości katalityczne nowych klatek molibdenowych(VI) i zastosowanie w syntezie materiałów polimerowych. XX Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu Chemii, Biologii i Farmacji”, Jarnołtówek, Polska (26–29.05.2024)

11. Pobłocki K., **Pawlak M.**, Jarzemska K.N., Kamiński R., Drzeżdżon J., Schaniel D., Jacewicz D. (2024).

Projektowanie nowych materiałów katalitycznych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych stosowanych w procesach oligomeryzacji polarnych monomerów i polimeryzacji olefin. Seminarium Wydziałowe Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, Polska (10.04.2024)

12. Pobłocki K., Jarzemska K.N., Kamiński R., Drzeżdżon J., Deresz K.A., Gołąbiewska A., Gawdzik B., Rybiński P., Schaniel D., **Pawlak M.**, Jacewicz D. (2023).
Synteza i badania fizykochemiczne porowatych materiałów polimerowych przy użyciu innowacyjnego związku metaloorganicznego rutenu(III). 47. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture”, Karpacz, Polska (26–29.11.2023)

13. Jacewicz D., Pobłocki K., **Pawlak M.**, Gawdzik B., Rybiński P., Jarzemska K.N., Kamiński R., Malinowski J., Drzeżdżon J. (2023).

Zastosowanie związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych jako prekatalizatorów w reakcjach oligomeryzacji i polimeryzacji wybranych olefin. II Ogólnopolska Konferencja „Bioaktywne związki pochodzenia naturalnego”, Trzebnica, Polska (09–10.10.2023)

14. Jacewicz D., Pobłocki K., **Pawlak M.**, Gawdzik B., Rybiński P., Jarzemska K.N., Kamiński R., Malinowski J., Drzeżdżon J. (2023).

Projektowanie materiałów katalitycznych na bazie jonów metali przejściowych z ligandami O,N,S-donorowymi oraz ich zastosowanie w procesach oligo- i polimeryzacji olefin. Politechnika Gdańska, Gdańsk, Polska (15.12.2023)

7. Posterowe wystąpienia konferencyjne:

Wystąpienia własne:

1. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jarzemska K.N., Jacewicz D. (2024).

Polycarboxylate nickel(II) compounds as new catalysts for the oligomerization of isocyanides. 66. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, Polska (15–20.09.2024)

2. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Jarzemska K.N., Pobłocki K., Jacewicz D. (2024).

Nickel(II) complexes as a new catalyst used in the oligomerization process of isocyanides. Natural Science Baltic Conference (NSBC), Online, Polska (20–21.04.2024)

3. **Pawlak M.**, Drzeżdżon J., Pobłocki K., Jacewicz D. (2023).

Zastosowanie związków kompleksowych jonów metali przejściowych jako katalizatorów procesu polimeryzacji oraz oligomeryzacji etylenu. 65. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, Polska (18–22.09.2023)

Wystąpienia współautorskie:

4. **Pobłocki K.**, Drzeżdżon J., Gołębiewska A., Pawlak M., Jacewicz D. (2024).

Morphology, surface area and sorption properties of oligomeric materials synthesized using the highly active ruthenium(III) precatalyst. Natural Science Baltic Conference (NSBC), Online, Polska (20–21.04.2024)

5. **Pobłocki K.**, Pawlak M., Jacewicz D., Drzeżdżon J. (2023).

Zastosowanie związków kompleksowych jonów metali przejściowych jako katalizatorów procesu polimeryzacji oraz oligomeryzacji etylenu. 65. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, Polska (18–22.09.2023)

8. Działalność organizacyjna:

- Obsługa kolportażu czasopisma „Wiadomości Chemiczne” (2023–obecnie)
- Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego (2022–obecnie)
- Członek European Chemical Society (EuChemS) (2022–obecnie)
- Współorganizacja stanowiska naukowego podczas Pomorskiej Nocy Naukowców 2025 (listopad 2025)

-
- Współorganizacja stanowiska naukowego podczas Dnia Otwartego Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego „Magiczna chemia” (marzec 2024)
 - Współorganizacja Dnia Otwartego Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego – wykład pt. „Medyczne zastosowanie polimerów – dotychczasowe osiągnięcia” (marzec 2023)
 - Udział w organizacji konferencji naukowej „*Baltic Chemistry Conference 2023*” (kwiecień 2023)
 - Udział w działaniach promocyjnych Związku Uczelni w Gdańsku im. Daniela Fahrenheita, w tym:
 - Konferencja Infoshare (06–07.10.2022 oraz 24–25.05.2023) – przygotowanie stoiska oraz prowadzenie gry edukacyjnej
 - Skills Poland (23–25.11.2022) – przygotowanie stoiska oraz przeprowadzenie gry edukacyjnej
 - I Edukacyjne Targi Kariery EDU OFFSHORE WIND (14–15.03.2023) – przygotowanie stoiska oraz przeprowadzenie gry edukacyjnej
 - „Niech żyje nauka!” – uroczyste otwarcie roku akademickiego 2023/2024 – wsparcie organizacyjne, w szczególności kontakt z uczelniami zewnętrznymi

Tabela 31. Syntetyczne zestawienie najważniejszych wskaźników dorobku naukowego, bibliometrycznego i organizacyjnego (na dzień 03.08.2026)

Wskaźnik dorobku	Wartość
Dorobek publikacyjny	
Artykuły w czasopismach z listy JCR	14
Sumaryczny Impact Factor publikacji	99,1
Łączna liczba punktów MNiSW	1900
Artykuły naukowe w czasopismach nieindeksowanych w JCR	7
Bibliometria (na dzień 03.08.2026)	
h-index (Scopus)	6
h-index (Web of Science)	3
Sumaryczny Impact Factor (IF)	99,3
Sumaryczny SNIP (Scopus)	18,645
Sumaryczny CiteScore (Scopus)	166,4
Sumaryczna punktacja ministerialna (MNiSW)	2040
Cytowania (Scopus)	174
Cytowania bez autocytowań (Scopus)	147
Aktywność innowacyjna i konferencyjna	
Wystąpienia własne	6
Współautorstwo wystąpień konferencyjnych	8
Postery konferencyjne	5
Udział w komitetach organizacyjnych konferencji	1
Projekty badawcze	
Projekty badawcze (łącznie)	3
– w tym jako kierownik	3
Działalność organizacyjna	
Obsługa kolportażu czasopisma „Wiadomości Chemiczne”	
Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego	
Członek European Chemical Society (EuChemS)	
Współorganizacja stanowiska naukowego podczas Pomorskiej Nocy Naukowców 2025	
Współorganizacja stanowiska naukowego podczas Dnia Otwartego Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego „Magiczna chemia”	
Współorganizacja Dnia Otwartego Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego – wykład pt. „Medyczne zastosowanie polimerów – dotychczasowe osiągnięcia”	
Udział w organizacji konferencji naukowej „Baltic Chemistry Conference 2023”	
Udział w działaniach promocyjnych Związku Uczelni w Gdańsku im. Daniela Fahrenheita	

Materiały uzupełniające, stanowiące integralną część niniejszej rozprawy, zostały zapisane na płycie CD umieszczonej na jej końcu.