

POLIMERY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

KRYSTYNA CZAJA, MARZENA BIAŁEK

Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

e-mail: krystyna.czaja@uni.opole.pl, marzena.bialek@uni.opole.pl

Postęp badań w zakresie polimeryzacji olefin^{*)}

Streszczenie – Na podstawie obszernego przeglądu literatury omówiono rozwój katalizatorów metaloorganicznych stosowanych w procesie polimeryzacji olefin z uwzględnieniem najnowszych badań w tym zakresie. Przedstawiono możliwości otrzymywania z ich udziałem produktów o różnej strukturze i właściwościach. Na tle postępu w technologii otrzymywania poliolefin scharakteryzowano wyniki najnowszych prac zespołu opolskiego, od wielu lat biorącego aktywny udział w badaniach nad opracowaniem i oceną właściwości katalitycznych kolejnych, nowych grup metaloorganicznych katalizatorów polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin. Szczególną uwagę poświęcono katalizatorom zaliczanym do grupy układów postmetalocenowych z ligandami salenowymi lub fenoksy-iminowymi. Opisano wpływ składu układu katalitycznego, w tym także struktury liganda/ligandów, typu metalu centralnego w kompleksie oraz rodzaju glinoorganicznego aktywatora na jego aktywność w polimeryzacji etylenu i na właściwości otrzymywanego produktu polimeryzacji.

Słowa kluczowe: polimeryzacja olefin, katalizatory metaloorganiczne, postmetaloceny, ligandy salenowe, kompleksy bis(fenoksy-iminowe).

PROGRESS IN THE FIELD OF OLEFIN POLYMERIZATION

Summary – Based on an extensive review of the literature, the progress made so far in the application of organometallic catalysts in the polymerization of olefins, taking into special consideration the most recent research in this field has been presented. The possibilities of obtaining by this method polyolefins of various structures and properties have also been explored. In accordance with the state-of-art in the technology of polyolefin production, the results of the most recent research in Opole, an active center in this field, development and evaluation of the catalytic properties of novel organometallic catalysts have been presented. Special attention was devoted to catalysts derived from the postmetallocene system group such as complexes with salene-type or bis(phenoxy-imine) ligands and bis(phenoxy-imine) complexes (Tables 1–4). The influence of the composition, especially the ligand structures (Fig. 3), the central metal in complexes and the type of organoaluminium activators (Fig. 2) on catalyst system activity in the polymerization of ethylene as well as on the properties of the obtained polymerization product (Fig. 4) was evaluated.

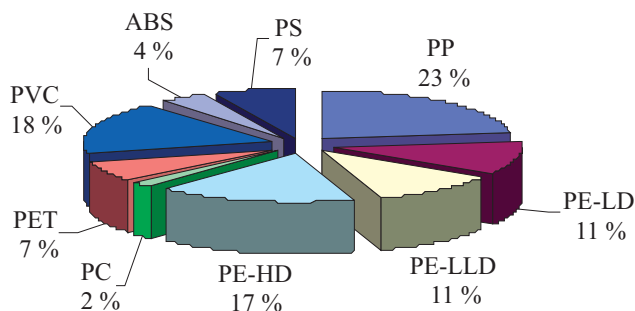
Keywords: olefin polymerization, organometallic catalysts, post-metallocene catalysts, salen-type ligands, bis(phenoxy-imine) complexes.

^{*)} Materiał przedstawiony w tej publikacji był prezentowany jako wykład sekcyjny w ramach obrad Sekcji Polimerów S03_WS_10 podczas Zjazdu PTCh i SITPChem w Gliwicach, w dniach 14–18.09.2010 r.

WPROWADZENIE

Wiek XX to początek ery polimerów, które w znaczącym i stale rosnącym stopniu zastępują inne materiały. Światowa produkcja polimerów wzrosła od ok. 1 mln ton w połowie lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia do ok. 260 mln ton/rok obecnie. Największy udział w światowej produkcji materiałów polimerowych mają poliolefiny, a wśród nich głównie polietyleny (polietylen dużej gęstości PE-HD oraz polietylen małej gęstości PE-LD) oraz polipropyleny (przede wszystkim polipropylen izotaktyczny i-PP oraz, w znacznie mniejszym stopniu, polipropylen syndiotaktyczny s-PP i ataktyczny a-PP). Wyższe 1-olefiny polimeryzują znacznie trudniej, dlatego zainteresowanie nimi przemysłu jest zdecydowanie mniejsze. Jedynie poli(1-buten) i poli(4-metylo-1-penten) trafiły na rynek jako produkty handlowe. Synteza innych poliolefin skupia uwagę badaczy głównie ze względu na możliwość tworzenia makrocząsteczek o zróżnicowanej mikrostrukturze. Wyższe 1-olefiny są natomiast wykorzystywane do kopolimeryzacji z etylenem prowadzącej do liniowego polietylenu małej gęstości (PE-LLD), w którym rodzaj i udział rozgałęzień są determinowane rodzajem i ilością olefiny wbudowanej do makrocząsteczek liniowego PE.

Popyt na poliolefiny a zatem także ich produkcja wciąż dynamicznie się zwiększa. Udział poliolefin w światowym zużyciu polimerów wzrósł z 30 % w 1970 r. do 62 % w 2007 roku (rys. 1) [1, 2]. Można się spodziewać,



Rys. 1. Struktura zużycia tworzyw polimerowych na świecie w 2007 roku [2]

Fig. 1. Global consumption of plastics in 2007 [2]

że w kolejnych latach taka tendencja zostanie zachowana, gdyż niewiele materiałów wytwarzanych przy odpowiednio niskich nakładach kosztów produkcji i z wykorzystaniem przyjaznych środowisku technologii znajduje tak szerokie zastosowanie, wynikające z dużego zróżnicowania ich właściwości [3].

Najważniejszym czynnikiem wzrostu masowej produkcji poliolefin jest, bezspornie, ciągły postęp technologii ich wytwarzania, którego siłą napędową stanowi stały rozwój w dziedzinie katalizatorów niskociśnieniowej, koordynacyjnej polimeryzacji olefin. Wspomnieć należy,

że polietylen wielkocząsteczkowy po raz pierwszy, w uzasadniony ekonomicznie sposób, otrzymano w 1933 roku, w Wielkiej Brytanii. Syntezę prowadzono w wysokiej temperaturze (180 °C) i pod wysokim ciśnieniem (140 MPa), wobec inicjatorów polimeryzacji rodnikowej [4]. Taki mechanizm polimeryzacji uniemożliwia kontrolę wzrostu łańcucha polimerowego i prowadzi do otrzymania makrocząsteczek z udziałem dużej ilości różnych (długich i krótkich) rozgałęzień. Ich obecność stwarza steryczne trudności w upakowaniu, co skutkuje małą gęstością produktu, zwanego polietylenem małej gęstości (PE-LD). Produkcja przemysłowa PE-LD rozpoczęła się w 1939 r. i do dnia dzisiejszego ten gatunek PE otrzymuje się w procesie wysokociśnieniowym, pod ciśnieniem dochodzącym do 300 MPa i w temperaturze do 300 °C [5]. Główne zastosowania PE-LD to folie opakowaniowe, worki i torby, folie ogrodnicze i termokurczliwe oraz izolacje kabli i przewodów. Należy podkreślić, że metoda wysokociśnieniowa nie pozwala na uzyskanie krystalicznego polipropylenu, w rodnikowym procesie tworzy się bowiem produkt amorficzny o niestereoregularnej strukturze.

Połowa lat 50. ubiegłego wieku to początki katalitycznej syntezy poliolefin z udziałem katalizatorów chromowych Philippsa [6] lub metaloorganicznych, po raz pierwszy zaprojektowanych przez K. Zieglera [7]. Wobec tych ostatnich, polietylen uzyskuje się na drodze polimeryzacji etylenu pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym do 5 MPa i w umiarkowanej temperaturze, zwykle do 90 °C [5]. Zastosowanie katalizatora, niezależnie od istotnego złagodzenia warunków syntezy, zmieniło mechanizm polimeryzacji na koordynacyjny, co z kolei pozwoliło na uzyskanie nowej jakości produktu polimerowego. W procesie niskociśnieniowym powstaje bowiem polietylen o, praktycznie biorąc, liniowej strukturze, a zatem większej gęstości (nazwany polietylenem dużej gęstości PE-HD) oraz o większej krystaliczności, temperaturze topnienia i sztywności, niż w procesie wysokociśnieniowym. PE-HD wykorzystuje się przede wszystkim do wytwarzania rur ciśnieniowych, złączek, armatury, płyt do wygłuszenia w samochodach pod maską silnika oraz na kanały powietrzne, a także do wytwarzania aparatury dla przemysłu chemicznego, skrzynek, beczek, zbiorników i kanistrów na benzynę. Różne właściwości, a więc i rozmaite możliwości zastosowań tych dwóch podstawowych gatunków polietylenu powodują, że do dzisiaj współistnieją one na rynku tworzyw.

Dzięki pionierskim pracom G. Natta [8] z połowy lat 50. ubiegłego stulecia, dotyczącym katalizatorów metaloorganicznych możliwa stała się także polimeryzacja propylenu do wielkocząsteczkowego produktu o strukturze izotaktycznej. Zapoczątkowało to intensywny rozwój produkcji PP i jego zużycia. Na uwagę zasługuje fakt, że katalizator polimeryzacji propylenu, niezależnie od odpowiednio dużej aktywności, musi cechować także specyficzność i selektywność gwarantująca otrzymanie polipropylenu o pożądanej mikrostrukturze. Izotaktycz-

ny PP, w porównaniu z PE-HD, charakteryzuje się mniejszą gęstością lecz wyższą temperaturą topnienia, stąd też wyższą temperaturą stosowania, lepszymi właściwościami mechanicznymi (sztywnością i wytrzymałością mechaniczną), ale mniejszą odpornością na uderzenie w niskiej temperaturze (wzrost kruchości). Polipropylen jest wykorzystywany głównie do produkcji opakowań (różne pojemniki, folie opakowaniowe), włókien, wyrobów gospodarstwa domowego (wykładziny, dywany, ozdoby, wyposażenie ogrodowe) i elementów samochodów, ale także i w innych dziedzinach.

Początkowo technologia niskociśnieniowej polimeryzacji olefin była kosztowna i skomplikowana, towarzyszyło jej wiele operacji, w wyniku których tworzyły się niekorzystne dla środowiska produkty uboczne i ścieki, a ich utylizacja, recykling bądź składowanie były trudne. Dodatkowo stwarzała ograniczenia pod względem różnorodności produktu i jego właściwości. Postęp w technologii poliolefin oraz poszerzenie zakresu, możliwych do uzyskania, właściwości otrzymywanych produktów ściśle wiąże się z rozwojem stosowanych w ich syntezie metaloorganicznych katalizatorów.

Trwające od pół wieku na całym świecie prace badawcze zmierzające do znalezienia nowych i bardziej efektywnych katalizatorów doprowadziły do opracowania ogromnej liczby układów katalitycznych. Można je podzielić na trzy grupy: heterogeniczne katalizatory Zieglera-Natty, homogeniczne katalizatory metalocenowe oraz, najnowsze, katalizatory postmetalocenowe. Stanowiące podstawę tych układów katalitycznych kompleksy różnią się zasadniczo rodzajem metalu (należącym zarówno do bliższych, jak i dalszych grup układu okresowego) oraz rodzajem i strukturą liganda/ligandów, a także typem, najczęściej glińoorganicznego, aktywatora; ponadto, mogą być zakotwiczone na organicznym lub nieorganicznym nośniku. Takie katalizatory wykazują nie tylko coraz większą aktywność, ale umożliwiają także syntezę polimerów o pożądanej mikrostrukturze i właściwościach.

METALOORGANICZNE KATALIZATORY POLIMERYZACJI OLEFIN

Katalizatory Zieglera-Natty

Katalizatory Zieglera-Natty można zdefiniować jako produkty reakcji związku metalu przejściowego z grupy IV–VIII układu okresowego, głównie tytanu lub, rzadziej, wanadu [np. $TiCl_4$, $TiCl_3$, $Ti(OR)_4$, VCl_4 , $VOCl_3$] ze związkiem organicznym lub wodorkiem metalu grup I–III głównie glinu [np. Et_3Al , Et_2AlCl , $(i-Bu)_3Al$] i, zdecydowanie rzadziej, boru.

Katalizator odkryty przez Zieglera i współpracowników, otrzymywany w reakcji tetrachloru tytanu z trietyloglinem lub dietylochloglinem, i dopracowany w procesie przemysłowym, pozwalał na otrzymanie nie więcej niż 5 kg polietylenu z 1 g tytanu odpowiednio przeliczo-

nego z ilości stosowanego tytanowego katalizatora. Aby polimer mógł być przetworzony na gotowy wyrób, należało katalizator poddać rozkładowi i usunąć produkty jego rozkładu. W przypadku syntezy PP przy użyciu katalizatorów Zieglera-Natty o niedostatecznej izospecyficzności było także konieczne usunięcie z produktu frakcji polimeru ataktycznego. Dopiero opracowanie bardzo aktywnych katalizatorów zakotwiczonych na $MgCl_2$, a także układów katalitycznych z dodatkowym udziałem odpowiednich zasad Lewisa (z grupy estrów, diestrów bądź eterów) umożliwiło uproszczenie procesu polimeryzacji [9, 10]. Nie zaprzestano jednak badań w tej dziedzinie, których głównym celem było otrzymanie produktu o pożądanych właściwościach.

Katalizatory Zieglera-Natty są układami złożonymi i heterogenicznymi, zawierającymi różne typy centrów aktywnych. Daje to możliwość sterowania właściwościami polimeru jedynie w ograniczonym zakresie. W obecności takich układów powstaje polietylen o szerokim rozkładzie mas molowych, a w przypadku kopolimerów etylenu z wyższymi 1-alkenami – również o szerokim rozkładzie składu chemicznego.

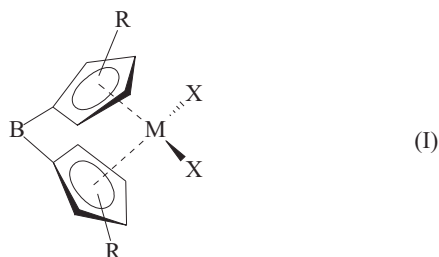
Heterogeniczne katalizatory Zieglera-Natty (ZN) charakteryzujące się dużą aktywnością i stabilnością w toku polimeryzacji, a także zapewniające uzyskanie polimeru o odpowiedniej charakterystyce panowały niepodzielnie w procesach polimeryzacji olefin przez blisko trzy dziesięciolecia. Dzisiaj jednak, oprócz katalizatorów Zieglera-Natty mamy do dyspozycji jeszcze katalizatory metalocenowe i postmetalocenowe, w zasadniczy sposób różniące się od układów ZN nie tylko budową i składem, lecz także właściwościami katalitycznymi.

Katalizatory metalocenowe

Już w drugiej połowie lat 50. XX w. w charakterze katalizatorów polimeryzacji etylenu testowano homogeniczne związki metalocenowe, stosując do ich aktywacji proste związki glińoorganiczne – typowe aktywatory heterogenicznych układów ZN [11]. Ponieważ jednak wykazały one małą aktywność w polimeryzacji, to przez kolejnych 20 lat nie wzbudzały zainteresowania badaczy.

Impulsem do rozwoju nowej generacji katalizatorów, tj. homogenicznych katalizatorów metalocenowych, było odkrycie w połowie lat 70. XX w. przez Sinna i Kamińskiego metyloaluminoksanu (MAO) – nowego typu aktywatora metalocenów, będącego produktem niepełnej hydrolizy trimetyloglinu [12].

Katalizatory metalocenowe stanowiące kompleksy metali grupy IVB (głównie cyrkonu), z ligandami typu cyklopentadienylowego (Cp) i podobnego (indenylowego – Ind i fluorenylowego – Flu), aktywowane za pomocą MAO, okazały się bardzo aktywne w homo- i kopolimeryzacji olefin, ich zastosowanie pozwoliło na syntezę produktów o znacznie większej jednorodności niż uzyskanych z udziałem katalizatorów poprzedniej generacji. Ocenia się, że główną zaletą tych układów jest możliwość



M — metal przejściowy, najczęściej Zr, Ti, Hf; R — podstawnik alkilowy lub aryłowy w ligandzie; X — dodatkowe ligandy, zazwyczaj Cl lub grupa alkilowa; B — mostek wiążący ligandy cykliczne

sterowania właściwościami produktów polimeryzacji w wyniku stosunkowo łatwej modyfikacji struktury katalizatora [wzór (I)].

W układach metalocenowych można zmieniać otoczenie centrum aktywnego wymieniając rodzaj ligandów cyklicznych (Cp, Ind, Flu) bądź wprowadzając do nich, w miejsce wodoru podstawniki alkilowe (o różnej strukturze i w różnej liczbie), co pozwala w szerokim zakresie wpływać na ich właściwości katalityczne [13]. Największym odnotowanym postępem w tej dziedzinie było zsyntezowanie w 1982 roku przez Brintzingera chiralnych, mostkowych metalocenów [14] i, dwa lata później, pokazanie przez Ewena, że odpowiednie tytanoceny są zdolne do syntezy izotaktycznego polipropylenu [15]. Dziś już wiadomo, że zastosowane w kombinacji z MAO chiralne metaloceny, charakteryzują się szeroką gamą możliwości stereokontroli w polimeryzacji propylenu i wyższych 1-olefin, w zależności od struktury metalocenu, jego szczególnej geometrii wynikającej z budowy grup funkcyjnych przyłączonych do pierścieni pięciocłonowych oraz rodzaju mostka wiążącego ligandy cykliczne. W charakterze takiego mostka stosuje się grupę etylenową lub pojedynczy mostek węglowy ($\text{Me}_2\text{C}=\text{}$ lub $\text{MeCH}=\text{}$), a także odpowiednie mostki zawierające atom krzemu ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{}$).

Centra aktywne w katalizatorach metalocenowych, przeciwnie niż w heterogenicznych układach Zieglera-Natta, uważa się za jednorodne (tzw. *single-site catalysts*), a powstające przy ich udziale polimery charakteryzują się stosunkowo małą masą molową i wąskim rozkładem mas molowych (M_w/M_n ok. 2). W przypadku kopolimeryzacji prowadzonej wobec takich katalitycznych układów powstają zwykle bardzo jednorodne kopolimery, o wąskim rozkładzie mas molowych i statystycznym wbudowaniu komonomeru. Do zalet omawianych metalocenowych katalizatorów zaliczyć należy także możliwość projektowania ich struktury na potrzeby syntezy polimerów o założonej regio- i stereoregularności.

Odkrycie układów metalocenowych wzbudziło ogromne zainteresowanie zarówno naukowców, jak i przemysłu ze względu na możliwość syntezy z udziałem takich katalizatorów, polimerów o unikatowych właściwościach. Z drugiej strony zastosowanie układów

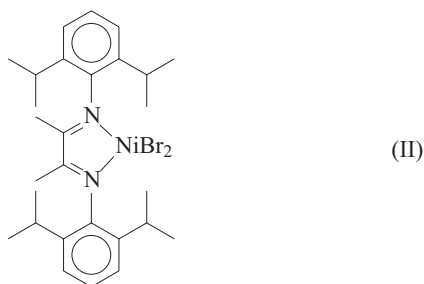
metalocenowych stwarzało szerokie możliwości badawcze układów homogenicznych dzięki temu, że nie wpływała na nie morfologia katalizatora bądź nośnika. Obecnie przy użyciu katalizatorów metalocenowych można otrzymać całą gamę produktów niemożliwych do uzyskania wcześniej, w tym także polietylen i polipropylen o wąskich rozkładach mas molowych, syndiotaktyczny lub ataktyczny PP, syndiotaktyczny polistyren, kopolimery olefin i cykloolefin, a nawet optycznie czynne oligomery.

Należy zauważyć jednak, że homogeniczne katalizatory metalocenowe, mimo wymienionych bezspornych zalet są obarczone także szeregiem wad, m.in. koniecznością stosowania dużej ilości drogiego i niejednorodnego aktywatora MAO, a także węgłowodoru aromatycznego (np. toluenu) w charakterze środowiska polimeryzacji, małą stabilnością kinetyczną, znacznym udziałem w produkcie małowcząsteczkowego polimeru (i często związanym z tym zjawiskiem zanieczyszczenia reaktora frakcją małowcząsteczkową, tzw. *reactor fouling*) i brakiem przy tym możliwości sterowania morfologią polimeru. Sytuacja uległa zmianie w ostatnich latach dzięki opracowanym katalizatorom metalocenowym (głównie tytanu i cyrkonu) zakotwiczonym na nośniku [16–19], stwarzającym możliwość zastosowania w istniejących instalacjach polimeryzacji fluidalnej, jak również syntezy polimeru o pożądanej morfologii warunkowanej naturą powierzchni podłoża. Problem heterogenizacji katalizatorów metalocenowych wiele lat dominował w tematyce badawczej, nie zawsze bowiem heterogenizacja pozwalała na zachowanie właściwości katalitycznych wyjściowego związku, ponadto często metalocen w trakcie polimeryzacji ulegał desorpcji z powierzchni nośnika (tzw. *catalyst leaching*) [19]. W charakterze nośnika katalizatorów metalocenowych najczęściej stosuje się krzemionkę, choć badania wykazały przydatność do tego celu także chlorku magnezu i jego różnych, modyfikowanych odmian. W pracach nad homogenicznymi, a przede wszystkim heterogenizowanymi katalizatorami metalocenowymi do polimeryzacji i kopolimeryzacji etylenu znaczny udział ma także zespół badaczy z Katedry Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów Uniwersytetu Opolskiego [20–31].

Opracowanie metalocenów o dużej efektywności nie powstrzymało jednak dalszych badań nad metaloorganicznymi katalizatorami polimeryzacji olefin. Ciągłe poszukuje się układów dających większe możliwości sterowania właściwościami produktów polimerowych i pozwalających na rozszerzenie gamy tych produktów o nowe materiały, m.in. w wyniku kopolimeryzacji olefin z monomerami zawierającymi różne grupy funkcyjne [32].

Katalizatory postmetalocenowe

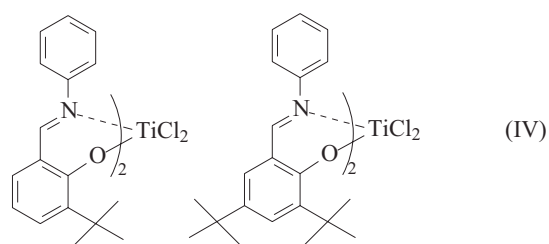
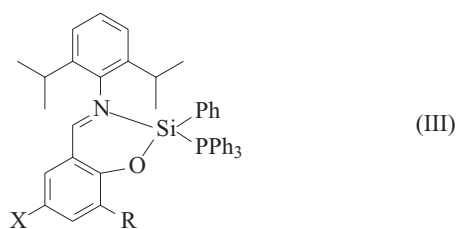
Kolejnym krokiem milowym na drodze rozwoju katalitycznej polimeryzacji olefin, zrobionym przez Brookharta i współpracowników [33–36], było odkrycie, że



α -diiminowe pochodne niklu [wzór (II)] i palladu katalizują polimeryzację etylenu do wielkocząsteczkowego produktu o rozgałęzionej strukturze. Badania zapoczątkowały prace nad nową generacją katalizatorów określonych jako postmetallocenowe, z przestrzennie rozbudowanymi ligandami innego typu niż w metallocenach. Układy takie najogólniej można podzielić na dwie grupy: kompleksy zawierające metale przejściowe dalszych grup układu okresowego (np. Ni, Pd, Co) [37] oraz, podobnie jak wcześniejsze generacje katalizatorów, zawierające metale przejściowe bliższych grup układu okresowego, głównie Ti i Zr. Stosowane ligandy również charakteryzują się bardzo zróżnicowaną strukturą, w której są obecne atomy donorowe, takie jak: azot, tlen, fosfor i siarka. Podobnie jak katalizatory metallocenowe aktywuje się je głównie za pomocą MAO i, zdecydowanie rzadziej, związków boru (zazwyczaj z dodatkiem związku glikoorganicznego), zaś jedynie wyjątkowo w charakterze aktywatorów stosuje się proste związki glikoorganiczne używane w układach Zieglera-Natta.

Absolutną nowością jest stosowanie do polimeryzacji olefin kompleksów metali dalszych grup układu okresowego, takich jak: nikiel, pallad, żelazo i kobalt. Nie wykorzystywanie dotychczas takich układów było spowodowane ich skłonnością do katalizowania w znacznym stopniu reakcji zakończenia łańcucha na drodze eliminacji wodoru przy węglu β (β -wodoru). Fakt ten wykorzystano w przemysłowym procesie syntezy liniowych α -olefin (Shell Higher Olefin Process, SHOP). Dopiero odkrycie, iż obecność liganda o odpowiedniej strukturze może ograniczyć reakcję zakończenia łańcucha i prowadzić do wielkocząsteczkowego produktu zainicjowało badania syntezy poliolefin z udziałem katalizatorów zawierających metale dalszych grup układu okresowego. Pierwszymi tego typu układami były właśnie diiminowe kompleksy niklu lub palladu, nie tylko charakteryzujące się bardzo dużą aktywnością w polimeryzacji etylenu, ale, w zależności od struktury kompleksu i warunków polimeryzacji, pozwalające na uzyskanie produktów o bardzo zróżnicowanych masach molowych (od oligomerów do polietylenu o bardzo dużej masie molowej) i zróżnicowanej mikrostrukturze (od liniowej do bardzo rozgałęzionej, co w konsekwencji daje polimery od wysokokrystalicznych do całkowicie amorficznych) [38, 39]. Do postmetallocenowych kompleksów metali dalszych grup układu okresowego zalicza się także katalizatory Grubbsa, których przykładową strukturę ilustruje wzór (III).

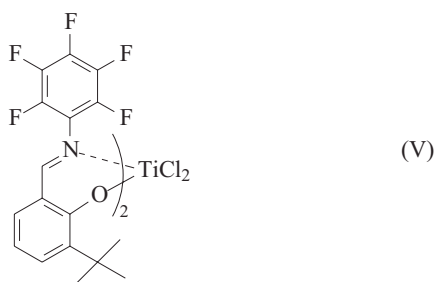
W charakterze aktywatorów stosuje się w takim przypadku związki boru, zwykle $B(C_6F_5)_3$, bądź $B(Ph)_3$ (niektóre kompleksy nie wymagają stosowania drugiego składnika), a polimeryzację można prowadzić w obecności eterów, alkoholi, amin i wody. W obecności takich układów można otrzymać polietylen o dużej masie molowej i liniowej strukturze, a gdy zamieni się podstawniki alkilowe w *N*-arylowym pierścieniu na atomy halogenu, lub wodór przy atomie węgla w iminowym fragmencie na grupę metylową, wówczas otrzymuje się polietylen rozgałęziony [38].



Interesujące właściwości wykazują także katalizatory postmetallocenowe oparte na kompleksach metali bliższych grup układu okresowego (najczęściej Ti) z ligandami zawierającymi różne donorowe heteroatomy. W ostatnich latach szczególną uwagę skupiały kompleksy z ligandami bis(fenoksy-iminowymi) (FI) [wzór (IV)], a jako pierwszy swoje prace z tego zakresu opublikował Fujita [40].

Badania kontynuowane na przestrzeni kolejnych lat wykazały, że katalizatory FI z powodzeniem mogą być stosowane nie tylko w polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu prowadzącej do produktów o różnych masach molowych (M_w od ok. $2 \cdot 10^3$ do ponad $10 \cdot 10^6$ mol/dm³) i określonej strukturze końca łańcucha, ale umożliwiają także umieszczenie w nim rozbudowanych sterycznie komonomerów (wyższe α -olefiny i cykliczne olefiny) oraz pozwalają na otrzymanie polipropylenu o wysokim stopniu izo- lub syndiotaktyczności.

Warte uwagi są też bis(fenoksy-iminowe) kompleksy zawierające atom(y) fluoru w podstawniku fenylowym przy iminowym atomie azotu [wzór (V)]. Są to głównie kompleksy tytanu wykazujące większą aktywność niż ich analogi niepodstawione fluorem. Układy tego typu katalizują żyjącą polimeryzację etylenu a także propylenu (do PP o strukturze syndiotaktycznej), ich użycie umożliwia syntezę polietylenu o dużej masie molowej i bardzo wąskim rozkładzie mas molowych, pozwala na

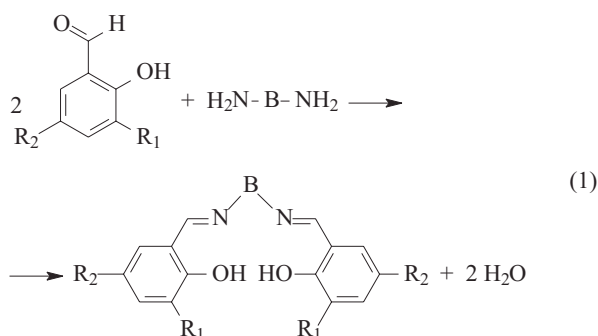


otrzymanie polimerów nowego typu, w przypadku których przewiduje się nowe właściwości i sposoby wykorzystania, np. polietylenu o małej masie molowej z nienasyconymi grupami końcowymi, polietylenu lub kopolimeru etylenu z propylenem o bardzo dużej masie molowej i różnej zawartości propylenu oraz licznych blokowanych kopolimerów o nowej topologii [41].

Należy jednak zaznaczyć, że katalizatory postmetalocenowe nie są jeszcze powszechnie stosowane w procesach przemysłowych, co wynika nie tylko z konieczności zmiany skali, ale także z niespełniania kryteriów takich procesów, tj. stabilności w wyższej temperaturze bądź heterogeniczności układu (udział nośnika) [42].

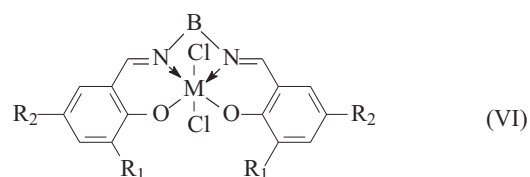
NAJNOWSZE PRACE ZESPOŁU OPOLSKIEGO DOTYCZĄCE KATALIZATORÓW POSTMETALOCENOWYCH

Kontynuując badania nad kolejnymi generacjami katalizatorów polimeryzacji i kopolimeryzacji, kilka lat temu zespół opolski podjął także prace dotyczące wybranych katalizatorów zaliczanych do grupy postmetalocenowych. Celem było opracowanie nowych, aktywnych katalizatorów, stosunkowo prostych w syntezie i wykazujących właściwości katalityczne regulowane na drodze zmiany budowy kompleksu (metal przejściowy, struktura liganda). Szukano układów, które stałyby się efektywne po aktywacji prostym związkami glikoorganicznymi, w środowisku alifatycznego węglowodoru. Zainteresowano się, praktycznie biorąc, niewykorzystywanymi jak dotychczas w procesach polimeryzacji bądź kopolimeryzacji olefin, kompleksami metali przejściowych z czterodonorowym ligandem typu salenowego otrzymanym w reakcji aldehydu salicylowego z diamina, zgodnie z równaniem (1):



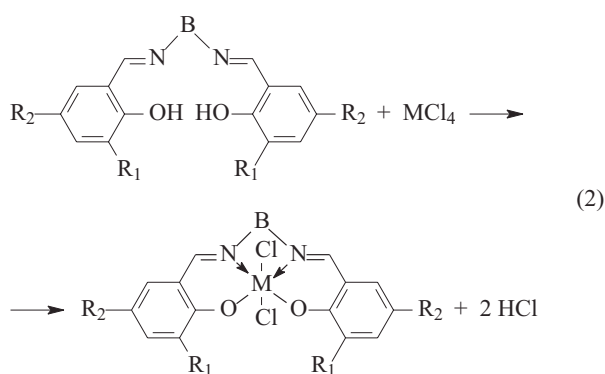
Ligandy typu salenowego są znane od wielu lat i, jako stosunkowo proste w syntezie, stosowane do uzyskiwania związków koordynacyjnych metali przejściowych dalszych i bliższych grup układu okresowego, wykorzystywanych w szeregu reakcji organicznych [43–51], np. selektywnego utleniania związków organicznych zawierających heteroatom lub epoksydacji alkenów [52]. Niektóre z kompleksów salenowych badano także w nielicznych reakcjach polimeryzacji: kompleks tytanu(IV) w polimeryzacji styrenu [53], kompleks niklu(II) jako katalizator polimeryzacji butadienu do 1,4-*cis*-polibutadienu [54] i winylowej polimeryzacji norbornenu [55], zaś kompleksy kobaltu(II) i (III) w polimeryzacji 1,3-butadienu [56] bądź rodnikowej polimeryzacji, np. maleimidów [50]. Podjęto także próby zastosowania salenowych kompleksów w polimeryzacji olefin i stwierdzono, że kompleks manganu po aktywacji MAO wykazuje bardzo małą aktywność w polimeryzacji etylenu [57], kompleksy cyrkonu zaś, aktywowane Et₂AlCl, umożliwiają syntezę liniowych 1-olefin (C₄–C₁₀) [58, 59], inny kompleks cyrkonu (o odmiennej strukturze liganda), aktywowany MAO, prowadzi do otrzymania stałego wielkocząsteczkowego polietylenu [60]. Ze względu jednak na małą efektywność układu, nie rozwinięto badań w tym kierunku.

Biorąc pod uwagę nasze wcześniejsze doświadczenia dotyczące wpływu rodzaju metalu przejściowego w katalizatorach Zieglera-Natty, a przede wszystkim metalocenowych, na ich właściwości w polimeryzacji olefin, postanowiono ocenić aktywność w polimeryzacji etylenu kompleksów z czterodonorowym ligandem typu [O,N,N,O] różniących się rodzajem metalu (oprócz kompleksów cyrkonu — głównego metalu w katalizatorach metalocenowych i najczęściej wykorzystywanego metalu w katalizatorach postmetalocenowych — badaniom poddano także odpowiednie kompleksy tytanu i wanadu). Oceniane kompleksy różniły się centrum metalicznym, a także strukturą liganda, zawierały bowiem rozmaite



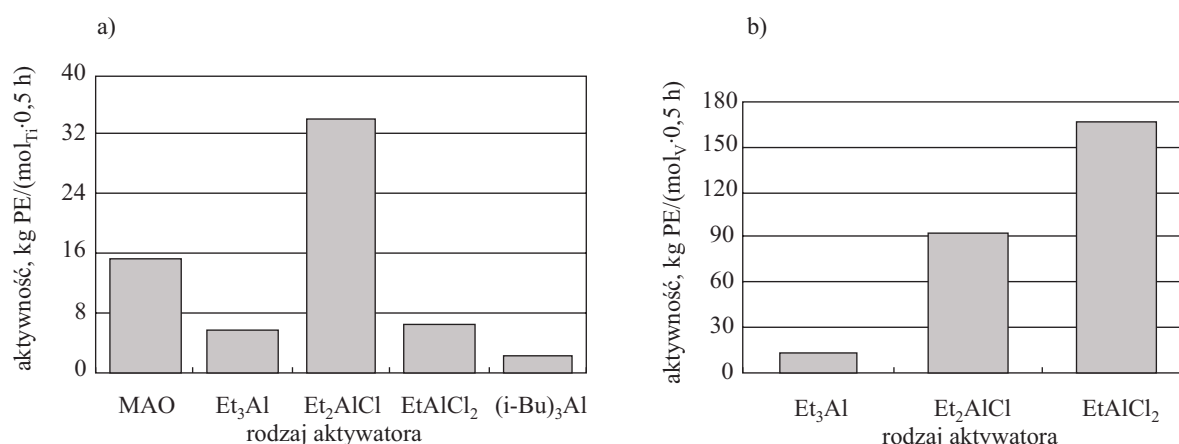
M = Ti, V, Zr
B = C₂H₄, C₆H₁₀, C₆H₄
R₁ = R₂ = H
R₁ = OCH₃; R₂ = H
R₁ = OC₂H₅; R₂ = H
R₁ = R₂ = *t*-Bu
R₁ = H; R₂ = Cl
R₁ = H; R₂ = Br

podstawniki w pierścieniach aromatycznych, różniły się też strukturą mostka łączącego donorowe atomy azotu [wzór (VI)]. Kompleksy takie otrzymywano zgodnie z ogólną reakcją (2):



aktywowane prostym związkiem glikoorganicznym i nie wymagają użycia MAO (rys. 2) [61–63]. Fakt ten korzystnie odróżnia te kompleksy od cyrkonowych odpowiedników, które ponadto okazały się najmniej aktywne.

Zaobserwowano też, że na aktywność katalizatora znacznie mniejszy wpływ niż metal w kompleksie wywiera rodzaj podstawników wprowadzonych do pierścieni liganda salenowego [61–63]. Stwierdzono, że obecność w pozycji *para* w pierścieniu liganda podstawnika elektronoakceptorowego zwiększa aktywność katalizatora. Podobnie oddziałują wprowadzony w pozycję



Rys. 2. Wpływ rodzaju glikoorganicznego aktywatora na aktywność kompleksu salenowego w polimeryzacji etylenu: a) kompleks tytanu [warunki polimeryzacji: 50 °C, 0,095 (0,12) mmol Ti, Al:Ti = 83] [60], b) kompleks wanadu (warunki polimeryzacji: 30 °C, 0,08 mmol V, Al:V = 97,5) [61]

Fig. 2. The influence of the type of activator on the activity of salen complex in ethylene polymerization: a) titanium complex [polymerization conditions: 50 °C, 0.095 (0.12) mmol Ti, Al:Ti = 83] [60] and b) vanadium complex (polymerization conditions: 30 °C, 0.08 mmol V, Al:V = 97.5) [61]

T a b e l a 1. Optymalne warunki polimeryzacji etylenu oraz aktywność stosowanych w procesie kompleksów salenowych z mostkiem etylenowym

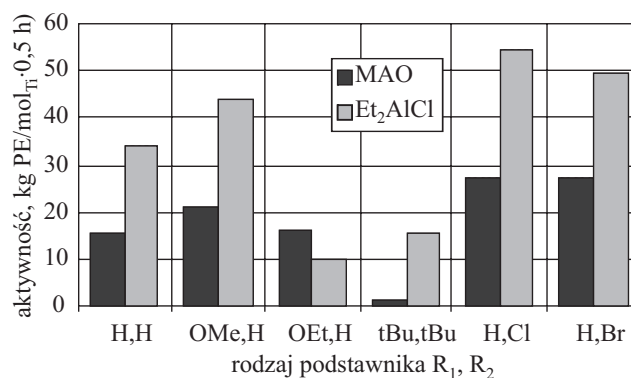
T a b l e 1. The optimal conditions for ethylene polymerization and the activity of the salen complexes with ethylene bridge applied in the process

Typ centrum metalicznego kompleksu (M)	Cyrkon	Tytan	Wanad
Optymalny aktywator	MAO	Et ₂ AlCl	EtAlCl ₂
Optymalna temperatura polimeryzacji, °C	80	50	20
Aktywność, kg/mol _M · 0,5 h	10 do 20	10 do 55	350–890 ^{a)}

^{a)} Aktywność w temp. 30 °C.

Jak wynika z badań (tabela 1), wszystkie testowane katalizatory są efektywne w polimeryzacji etylenu, a ich aktywność jest determinowana rodzajem centrum metalicznego, wywierającego istotny wpływ na pozostałe parametry reakcji (głównie optymalną temperaturę) [61–63]. Ponadto, niestosowane wcześniej w polimeryzacji, salenowe kompleksy tytanu i wanadu mogą być

orto podstawnik elektrodonorowy, ale wraz ze wzrostem jego wielkości korzystny efekt jest niwelowany. Przypuszczalnie istotną rolę odgrywa tu powodowana przez



Rys. 3. Wpływ podstawników na aktywność salenowych kompleksów tytanu z mostkiem etylenowym, aktywowanych MAO lub Et₂AlCl [60] [por. wzór (VI)]

Fig. 3. The influence of ring substituent on the activity of salen complex of titanium with ethylene bridge activated with MAO or Et₂AlCl [60][see Formula (VI)]

T a b e l a 2. Właściwości produktów otrzymanych z udziałem różnych kompleksów z ligandami typu salenowego**T a b l e 2.** The properties of the products obtained in the ethylene polymerization with complexes possessing salen-type ligands

Katalizator	Aktywator	n CH ₃ /1000 C	T _m , °C	χ, %	M _w , kg/mol	M _w /M _n
Zr(salphen)Cl ₂	MAO	2,0	135,4	67,5	662,3	5,3
Zr[salen (OMe) ₂]Cl ₂	MAO	—	135,6	65,4	412,0	—
V(salphen)Cl ₂	Et ₂ AlCl	0,2	134,0	46,2	776,3	4,7
	AlEt ₃	2,4	137,6	48,5	—	—
	EtAlCl ₂	0,2	136,4	62,0	704,0	7,2
V(salen)Cl ₂	EtAlCl ₂	—	137,3	56,5	1047,0	10,4
Ti(salphen)Cl ₂	MAO	0,6	135,1	68,1	431,5	9,5
	Et ₂ AlCl	—	121,9; 100,0; 111,3	—	1,9 ^{a,b}	1,2
Ti(salen)Cl ₂	MAO	—	133,2	67,8	348,0	4,9

^{a)} Na krzywych GPC stwierdzono dodatkowy bardzo mały pik odpowiadający frakcji o większej masie molowej.

^{b)} Dodatkowym produktem jest mieszanina ciekłych oligomerów.

ten podstawnik zawada przestrzenna utrudniając koordynację monomeru do metalicznego centrum aktywnego (rys. 3).

T a b e l a 3. Wpływ centrum metalicznego na właściwości katalityczne kompleksów FI^{a)}**T a b l e 3.** The influence of the metallic center on the catalytic performance of FI complexes

Centrum metaliczne	Aktywator	Aktywność kg/mol _M ·0,5 h	T _m , °C	χ, %	nCH ₃ /1000 C
Cyrkon	EtAlCl ₂	0	—	—	—
	Et ₂ AlCl	0	—	—	—
	AlEt ₃	11,4	138,3	69,8	2,2
	MAO	21,8	138,3	67,2	2,2
Tytan	EtAlCl ₂	18,0 ^{b)}	105,6; 119,0; 122,8	—	91,4
	Et ₂ AlCl	22,6 ^{b)}	108,1; 116,4; 124,1	—	189,9
	AlEt ₃	7,8	136,9	80,3	15,3
	MAO	7,8	136,6	59,3	3,4
Wanad	EtAlCl ₂	488,0	142,6	66,9	1,3
	Et ₂ AlCl	22,0	137,8	58,1	5,5
	AlEt ₃	3,0	136,0	18,0	—
	MAO	116,0	136,7	4,5	—

^{a)} Dichlorek bis[N-(3,5-di-*tert*-butylosalicylideno)-1-antracylamino] metalu (IV) (M = V, Zr, Ti).

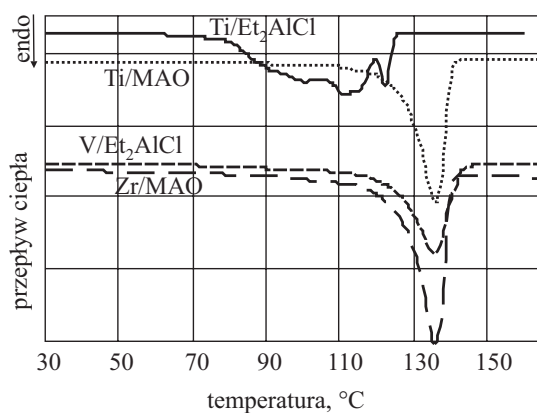
^{b)} Dodatkowym produktem jest mieszanina ciekłych oligomerów.

Typ metalu przejściowego i rodzaj aktywatora decydują również o właściwościach otrzymywanego polimeru (tabela 2). Salenowe kompleksy tytanu aktywowane metyloaluminoksanem dają liniowy produkt o masie molowej rzędu kilkuset kg/mol, natomiast zastąpienie tego aktywatora prostym związkiem glikoorganicznym (Et₂AlCl) zmienia przebieg polireakcji i powstaje polietylen o małej masie molowej (kilka kg/mol) z niewielką

domieszką frakcji o większej wartości M_w, a dodatkowo tworzy się mieszanina oligomerów. Z kolei kompleksy wanadu, niezależnie od rodzaju użytego aktywatora, zawsze prowadzą do produktu o bardzo dużej masie molowej, ok. tysiąca kg/mol [61–63]. Różnice właściwości produktów polimeryzacji etylenu w zależności od typu metalicznego centrum kompleksu i rodzaju aktywatora ilustrują krzywe DSC pokazane na rys. 4.

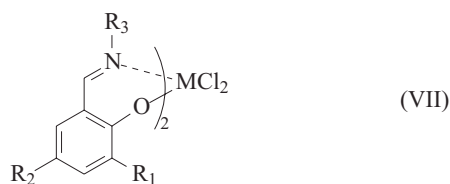
Dalsze badania pozwoliły na stwierdzenie, że opisane wyżej zależności dotyczą także katalizatorów opartych na kompleksach takich samych metali z dwoma dwudonorowymi ligandami fenoksy-iminowymi [wzór (VII), tabela 3] [64, 65].

W celu zwiększenia aktywności omawianych kompleksów postmetalocenowych w polimeryzacji etylenu poddawano je immobilizacji na nieorganicznym nośniku [65–69]. Kompleksy tytanu i wanadu zarówno z ligandami salenowymi, jak i z dwoma ligandami fenoksy-iminowymi, zakotwiczone na, modyfikowanych związkami



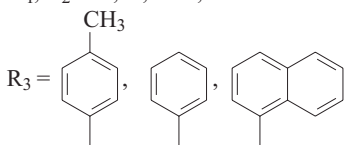
Rys. 4. Krzywe DSC polietylenu otrzymanego wobec salenowych kompleksów tytanu, wanadu i cyrkonu (B = C₆H₄, R₁ = R₂ = H)

Fig. 4. DSC curves of polyethylene (PE) obtained using salen complexes of titanium, vanadium and zirconium (B = C₆H₄, R₁ = R₂ = H)



M = Zr, Ti, V

R₁, R₂ = H, H, *i*-Bu, *i*-Bu



glinenoorganicznymi, nośnikami magnezowych [MgCl₂(THF)₂ lub MgCl₂(EtOH)_{3,4}], są wysoce aktywne w polimeryzacji etylenu i w dużej mierze stabilne w czasie (zwłaszcza, gdy centrum metalicznym jest atom tytanu). Ponadto, lepszym środowiskiem tej reakcji okazał się węglowodór alifatyczny (heksan), a nie toluen, stosowany w układach bežnośnikowych. Katalizatory nośnikowe są wydajne po aktywacji MAO ale również, podobnie jak układy bežnośnikowe, mogą być aktywowane prostymi związkami glinenoorganicznymi wykazując równie dużą efektywność. Zakotwiczenie badanych kompleksów na nośniku pozwala na otrzymanie w ich obec-

fin na bazie prostych, tanich i dostępnych monomerów (głównie etylenu i propylenu) oraz coraz szerszych możliwości syntezy produktów o różnej strukturze i właściwościach. Bezsporny impuls tego niesłabnącego rozwoju stanowi ciągły postęp badań nad otrzymywaniem kolejnych generacji metaloorganicznych katalizatorów niskociśnieniowej polimeryzacji olefin.

Mimo, opisanego wyżej, tak istotnego rozwoju układów katalitycznych stosowanych w polimeryzacji olefin, skutkującego zarówno wzrostem efektywności katalizatora, jak i powstaniem udoskonalonych materiałów polimerowych, nadal jednak pozostaje nierozwiązanych szereg problemów dotyczących, m.in. przewidywania maksymalnej aktywności, stabilności i czasu życia nowych katalizatorów, prognozowania szczegółowych właściwości produktów, a przede wszystkim immobilizacji i jej wpływu na właściwości układu katalitycznego w procesie polimeryzacji.

W badaniach nad opracowaniem i charakterystyką kolejnych generacji metaloorganicznych katalizatorów stosowanych w polimeryzacji olefin, od lat aktywnie uczestniczą badacze z Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego. W ostatnim okresie, zgodnie z kierunkiem najnowszych prac nad katalizatorami postmetalocenowymi, obiektem badań stały się kompleksy metali przejściowych (Ti, V, Zr) z ligandami salenowymi bądź feno-

Tabela 4. Właściwości produktów polimeryzacji etylenu w obecności salenowego kompleksu wanadu^{a)} zakotwiczonego na nośniku MgCl₂(THF)₂ modyfikowanym Et₂AlCl

T a b e 4. The properties of the products of ethylene polymerization in the presence of salen complex of vanadium immobilized on MgCl₂(THF)₂ modified with Et₂AlCl

Środowisko polimeryzacji	Aktywator	Aktywność kg/mol _v · 0,5 h	nCH ₃ /1000 C	T _m , °C	χ, %	M _w , kg/mol	M _w /M _n
Toluen	MAO	1850	—	136,1	48,3	4180	21
Heksan		5160	—	135,5	51,3	4290	21
Toluen	Et ₂ AlCl	1310	—	—	—	3010	20
Heksan		1370	0,1	136,4	50,7	3360	18
Heksan	EtAlCl ₂	470	—	137,5	50,4	—	—

^{a)} Dichlorek etylenobis(5-chlorosalicylidenoimino)wanadu.

ności PE o zdecydowanie większej średniej masie molarnej (także w przypadku kompleksów tytanu aktywowanych chlorkami alkiloglinu) (tabela 4). Stwierdzono także, że badane nośnikowe katalizatory w porównaniu z ich bežnośnikowymi odpowiednikami wykazują zdecydowanie lepszą stabilność w warunkach wyższej temperatury oraz z upływem czasu polimeryzacji.

PODSUMOWANIE

W ostatnich kilkadziesiąt lat dokonał się skokowy rozwój produkcji poliolefin, które od szeregu lat zdecydowanie przewodzą w światowej syntezie i zużyciu polimerów. Ta, dotąd niezachwiana dominacja jest wynikiem ciągłego rozwoju technologii wytwarzania poliole-

ksy-iminowymi, aktywowane różnymi związkami glinenoorganicznymi. Badania pokazały, że układy katalityczne zawierające takie kompleksy są aktywnymi katalizatorami reakcji polimeryzacji etylenu (najaktywniejsze okazały się kompleksy wanadowe dotąd niewzbudzające zainteresowania badaczy) przy czym skład układu katalitycznego, głównie rodzaj metalu przejściowego i typ aktywatora oraz, w mniejszym stopniu struktura liganda, wywierają istotny wpływ na aktywność układu katalitycznego i właściwości otrzymanego polimeru (kompleksy tytanu wyraźnie różnią się właściwościami od kompleksów cyrkonu i wanadu). Dodatkowo stwierdzono, że proste związki glinenoorganiczne okazują się lepszymi aktywatorami badanych kompleksów tytanu i wanadu niż MAO.

Zakotwiczenie postmetalocenowych kompleksów na nośniku powoduje zmianę ich właściwości katalitycznych w procesie polimeryzacji etyleny. Immobilizacja kompleksów tytanu i wanadu na modyfikowanych związkami glinoorganicznymi nośnikach magnezowych $[MgCl_2(THF)_2, MgCl_2(EtOH)_{3,4}]$, prowadzi do powstania wysoce aktywnych katalizatorów polimeryzacji olefin. Nośnikowe kompleksy z ligandami typu salenowego lub fenoksy-iminowego mogą być aktywowane prostymi związkami glinoorganicznymi, są aktywne w środowisku alifatycznego węglowodoru, a także w dużej mierze stabilne w czasie (szczególnie kompleksy tytanowe), wykazują też dużą stabilność termiczną. Zakotwiczenie omawianych katalizatorów daje możliwość otrzymania polimeru o zwiększonej masie molowej oraz gęstości nasypanej, a także dobrej morfologii.

Wszystkie ligandy wykorzystane do syntezy badanych w zespole opolskim kompleksów postmetalocenowych były otrzymane przez zespół W. Bukowskiego z Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej.

LITERATURA

- [1] Severn J. R., Chadwick J. C., Duchateau R., Friederichs N.: *Chem. Rev.* 2005, **105**, 4073. [2] Zieliński T., Kaczmarek M.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2008, nr 1, www.tworzywa.com.pl/artykuly_naukowe/artykuly_naukowe.asp?ID=4586 [3] Czaja K.: „Poliiolefiny”, WNT, Warszawa 2005. [4] *Pat. GB 471 590* (1936). [5] Böhm L. L.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 5010. [6] *Pat. USA 2 825 721* (1958). [7] Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H.: *Angew. Chem.* 1955, **67**, 541. [8] (a) Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Mantica E., Mazzanti G., Moraglio.: *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 1708; (b) Natta G.: *Angew. Chem.* 1956, **68**, 393. [9] Galli P., Vecellio G.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 1287. [10] Czaja K.: *Przem. Chem.* 2008, **87**, 681.
- [11] Breslow D. S., Newburg N. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 1957, **79**, 5072. [12] Sinn H. J., Kaminsky W., Wollmer H. J., Woldt R.: *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1980, **19**, 390. [13] Ewen J. A. w: „Metalocene-based Polyolefins” (red. Scheirs J., Kaminsky W.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 2000, str. 3. [14] Wild J. K. G., Zsolnai L., Huttner G., Brintzinger H. H.: *J. Organomet. Chem.* 1982, **232**, 233. [15] Ewen J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 6355. [16] Hamielec A., Soares J. B. P.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, **21**, 651. [17] Chien J. C. W. w: „Metallocene-based Polyolefins” (red. Scheirs J., Kaminsky W.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 2000, str. 173. [18] Hlatky G. G. w: „Metallocene-based Polyolefins” (red. Scheirs J., Kaminsky W.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 2000, str. 201. [19] Hlatky G. G.: *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1347. [20] Ochędzan-Siodłak W., Nowakowska M., Wasielewski M. w: „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization” (red. Kaminsky W.), Springer Verlag, Berlin 1999, str. 426.
- [21] Nowakowska M., Ochędzan-Siodłak W., Kordowska M.: *Polimery* 2000, **45**, 323. [22] Korach Ł., Czaja K.: *Polym. Bull.* 2001, **46**, 67. [23] Białek M., Czaja K., Utrata A.: *Polimery* 2002, **47**, 59. [24] Czaja K., Sacher B., Białek M.: *J. Thermal. Anal. Calorim.* 2002, **67**, 547. [25] Białek M., Czaja K., Sacher-Majewska B.: *Polimery* 2003, **48**, 645. [26] Ochędzan-Siodłak W., Nowakowska M.: *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 839. [27] Czaja K., Białek M., Utrata A.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004, **42**, 2512. [28] Ochędzan-Siodłak W., Nowakowska M.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 941. [29] Białek M., Czaja K., Reszka A.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005, **43**, 5562. [30] Białek M., Czaja K., Sacher-Majewska B.: *Thermochim. Acta* 2005, **429**, 149.
- [31] Białek M., Czaja K.: *Macromol. Chem. Phys.* 2006, **207**, 1651. [32] Britovsek G. J. P., Gibson V. C., Wass D. F.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 28. [33] Brookhart M., DeSimone J. M., Grant B. E., Tanner M. J.: *Macromolecules* 1995, **28**, 5378. [34] Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 6414. [35] Johnson L. K., Mecking S., Brookhart M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 267. [36] Killian C. M., Tempel D. J., Johnson L. K., Brookhart M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 11664. [37] „Late Transition Metal Polymerization Catalysts” (red. Rieger B., Saunders Baugh L., Kacker S., Striegler S.), Wiley-VCh Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003. [38] Ittel S. D., Johnson L. K., Brookhart M.: *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1169. [39] Gibson V. C., Spitzmesser S. K.: *Chem. Rev.* 2003, **103**, 283. [40] Matusi S., Fujita T.: *Catal. Today* 2001, **66**, 63.
- [41] Makio H., Kashiwa N., Fujita T.: *Adv. Synth. Catal.* 2002, **344**, 1. [42] Bryliakov K. P.: *Russ. Chem. Rev.* 2007, **76**, 253. [43] Srinivasan K., Milhaud P., Kochi J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 2309. [44] Pałucki M., Hanson P., Jacobsen E. N.: *Tetrahedron Lett.* 1992, **33**, 7111. [45] Wu M. H., Jacobsen E. N.: *Tetrahedron Lett.* 1997, **38**, 1693. [46] Tokunaga M., Larrow J. F., Kakiuchi F., Jacobsen E. N.: *Science* 1997, **277**, 936. [47] Schaus S. E., Branalt J., Jacobsen E. N.: *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 403. [48] Ready J. M., Jacobsen E. N.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 6086. [49] Myers J. K., Jacobsen E. N.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 8959. [50] Nakano T., Tamada D., Miyazaki J., Kakiuchi K., Okamoto Y.: *Macromolecules* 2000, **33**, 1489.
- [51] Bukowski W.: „Salenowe kompleksy metali w katalizie”, wykład prezentowany na Wydziale Chemii UO, 2004. [52] Venkataramanan N. S., Kuppuraj G., Rajagopal S.: *Coord. Chem. Rev.* 2005, **249**, 1249. [53] Kim I., Ha Y. S., Zhang D. F., Ha C., Li U.: *Macromol. Rapid Commun.* 2004, **25**, 1319. [54] Kwag G., Jang Y., Lee H.: *Polym. J.* 1999, **31**, 1274. [55] Borkar S., Saxena P. K.: *Polym. Bull.* 2000, **44**, 167. [56] Endo K., Kitagawa T., Nakatani K.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2006, **44**, 4088. [57] Ban H., Kase T., Murata M.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2001, **39**, 3733. [58] Wang M., Zhu H., Jin K., Dai D., Sun L.: *J. Catal.* 2003, **220**, 392. [59] Zhu H., Wang M., Ma C., Li B., Chen C., Sun L.: *J. Org. Chem.* 2005, **690**, 3929. [60] Huang J., Lian B., Young L., Qian Y.: *Inorg. Chem. Commun.* 2001, **4**, 392.
- [61] Białek M., Czaja K.: *Polimery* 2008, **53**, 364. [62] Białek M., Czaja K.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008, **46**, 6940. [63] Białek M., Czaja K., Szydło E.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, **47**, 565. [64] Gleń A., Białek M., Czaja K.: *Polimery* 2009, **54**, 712. [65] Krasuska A., Białek M., Czaja K.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2011, **49**, 1664. [66] Białek M., Pietruszka A.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, **47**, 3480. [67] Białek M., Garłowska A., Liboska O.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, **47**, 4811. [68] Białek M., Pietruszka A.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, **47**, 6693. [69] Białek M., Liboska O.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010, **48**, 471.