

AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko

Zygmunt Grzegorz Flisak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

2003 – Stopień doktora nauk chemicznych nadany uchwałą Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego z dnia 11.12.2003 r. Tytuł rozprawy: *"Badania koordynacyjnej polimeryzacji etylenu wobec kompleksów Ti, V, Zr, Hf z wykorzystaniem komputerowego modelowania molekularnego"*, promotor pracy: dr hab. Krzysztof Szczegot, prof. UO. Rozprawa doktorska z wyróżnieniem.

1997 – Tytuł magistra inżyniera na kierunku technologia chemiczna w zakresie chemia i technologia polimerów. Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2004 – do chwili obecnej: Adiunkt, Wydział Chemii (do 30.09.2008 Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii), Uniwersytet Opolski

1998 – 2004: Asystent, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Opolski

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)

Podstawę postępowania habilitacyjnego stanowi jednotematyczny cykl publikacji.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

OKREŚLENIE ROLI WYBRANYCH LIGANDÓW
I KOKATALIZATORÓW W PROCESIE KOORDYNACYJNEJ
POLIMERYZACJI OLEFIN PRZY UŻYCIU METOD CHEMII
OBLICZENIOWEJ

b) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy

W skład osiągnięcia naukowego wchodzi cykl 11 prac źródłowych i jednej przeglądowej, do których odnośniki opatrzyłem przedrostkiem **H**. Sumaryczny współczynnik oddziaływania *Impact Factor* (IF) tych prac obliczony na podstawie bazy danych *Journal Citation Reports* zgodnie z rokiem opublikowania (jeżeli nie wskazano inaczej) wynosi 54,195. Liczbę cytowań według bazy *Web of Science* oznaczyłem symbolem CN. Sumaryczna liczba cytowań prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego jest równa 165 bez autocytowań (stan na dzień 8 maja 2018 r.). Trzy z wymienionych prac są monoautorskie, a dwie wykonane przy współdziałaniu studentów. Autora korespondującego oznaczyłem symbolem koperty (✉) przy nazwisku.

H1 Z. Flisak, T. Ziegler ✉, DFT Study of Ethylene and Propylene Copolymerization over a Heterogeneous Catalyst with a Coordinating Lewis Base, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9865–9872, IF=4,024; CN=32.

Uczestniczyłem w planowaniu badań. Wykonałem obliczenia DFT dotyczące profili energetycznych reakcji propagacji i terminacji. Opracowałem metodę prowadzenia symulacji stochastycznej i wykonałem przy użyciu własnego oprogramowania stosowne obliczenia. Brałem udział w interpretacji otrzymanych wyników. Uczestniczyłem w redagowaniu publikacji oraz w korekcie po recenzjach. Mój udział szacuję na 70%.

H2 Z. Flisak ✉, Multidentate Tetrahydrofurfuryloxyde Ligand in a Ziegler-Natta Catalyst Studied by Molecular Modeling, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6920–6924, IF=4,407; CN=14.

Praca wykonana samodzielnie. Mój udział wynosi 100%.

H3 R. A. Stapleton, J. Chai, A. Nuanthano, Z. Flisak, M. Nele, T. Ziegler, P. L. Rinaldi, J. B. P. Soares, S. Collins ✉, Synthesis of Low Density Poly(ethylene) Using Nickel Iminophosphonamide Complexes, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2993–3004, IF=4,411; CN=26.

Opracowałem metodę prowadzenia symulacji stochastycznej i wykonałem przy użyciu własnego oprogramowania stosowne obliczenia w oparciu o otrzymane dane z obliczeń DFT. Brałem udział w dyskusjach z eksperymentatorami, interpretacji otrzymanych wyników oraz redagowaniu treści publikacji w części odpowiadającej symulacji stochastycznej. Mój udział szacuję na 30%.

H4 Z. Flisak, T. Ziegler ✉, ‘Dormant’ secondary metal-alkyl complexes are not omnipresent, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 15338–15342, IF=9,643; CN=11.

Uczestniczyłem w planowaniu badań. Wykonałem obliczenia DFT dotyczące separacji przeciwjonu, kompleksowania monomeru i jego insercji w wiązanie metal-węgiel w obecności przeciwjonu. Brałem udział w analizie wyników, redagowaniu treści publikacji oraz korekcie po recenzjach. Mój udział oceniam na 70%.

H5 Z. Flisak ✉, Theoretical study of isomerism in phenoxyimine-based precursors of coordinative olefin polymerization catalysts, *J. Mol. Catal. A* **2010**, *316*, 83–89, IF=2,872; CN=9.

Praca przygotowana samodzielnie. Mój udział wynosi 100%.

H6 Z. Flisak ✉, P. Suchorska, Structural Flexibility of Bis(phenoxyimine) Titanium Complexes in the Early Stages of Olefin Polymerization Process: A DFT Study, *Organometallics* **2010**, *29*, 6196–6200, IF=3,888; CN=6.

Zaplanowałem tematykę i zakres badań. Nadzorowałem obliczenia wykonywane przez studentkę w zakresie jej pracy magisterskiej, której byłem promotorem. Wykonałem pozostałe obliczenia DFT,

zinterpretowałem wyniki, zredagowałem manuskrypt oraz dokonałem korekty po recenzjach. Mój udział określam jako 80%.

- H7** Z. Flisak ✉, A. Shiga, Counter anion binding in the phenoxyimine, salan and metallocene olefin polymerization catalysts activated with perfluorophenylborate, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *718*, 124–130, IF=2,000; CN=3.
Zaplanowałem zakres badań. Wykonałem obliczenia w części dotyczącej optymalizacji geometrii oraz dekompozycji energii. Uczestniczyłem w interpretacji wyników i redagowaniu treści publikacji. Dokonałem korekty po recenzjach. Mój udział szacuję na 70%.
- H8** Z. Flisak ✉, Thermodynamics of Titanium and Vanadium Reduction in Non-Aqueous Environment Calculated at Various Levels of Theory, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1464–1468, IF=2,771; CN=2.
Praca wykonana samodzielnie. Mój udział wynosi 100%.
- H9** Z. Flisak ✉, G. P. Spaleniak, M. Bremmek, Impact of Organoaluminum Compounds on Phenoxyimine Ligands in Coordinative Olefin Polymerization. A Theoretical Study, *Organometallics* **2013**, *32*, 3870–3876, IF=4,253; CN=6.
Zaplanowałem tematykę i zakres badań. Nadzorowałem obliczenia wykonywane przez studentkę w ramach jej pracy magisterskiej, której byłem promotorem. Kierowałem interpretacją wyników i uczestniczyłem w niej. Opracowałem treść publikacji i dokonałem korekty po recenzjach. Mój udział ustaliam na 70%.
- H10** Z. Flisak, W.-H. Sun ✉, Progression of Diiminopyridines: from Single Application to Catalytic Versatility, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4713–4724, IF=9,307; CN=49.
Zaplanowałem zakres pracy przeglądowej. Dokonałem krytycznego przeglądu literatury, podkreśliłem dotychczasowe osiągnięcia w badaniach eksperymentalnych i teoretycznych nad kompleksami z ligandami bis(imino)pirydynowymi, ich zastosowanie w dziedzinach wykraczających poza polimeryzację koordynacyjną olefin oraz nakreśliłem perspektywy dalszych badań. Zredagowałem treść publikacji i brałem udział w jej korekcie. Mój udział szacuję na 80%.
- H11** J. Ba, S. Du, E. Yue, X. Hu, Z. Flisak, W.-H. Sun ✉, Constrained formation of 2-(1-(arylimino)ethyl)-7-arylimino-6,6-dimethylcyclopentapyridines and their cobalt(II) chloride complexes: synthesis, characterization and ethylene polymerization, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 32720–32729, IF=3,289; CN=24.
Współuczestniczyłem w planowaniu badań. Wykonałem obliczenia DFT oraz zinterpretowałem ich wyniki. Korelowałem wyniki badań eksperymentalnych i teoretycznych. Uczestniczyłem w redagowaniu manuskryptu i korekcie po recenzjach. Mój udział szacuję na 40%.
- H12** H. Suo, Y. Zhang, Z. Ma, W. Yang ✉, Z. Flisak ✉, X. Hao, X. Hu ✉, W.-H. Sun ✉, 2-Chloro/phenyl-7-arylimino-6,6-dimethylcyclopenta/*b*/pyridylnickel chlorides: Synthesis, characterization and ethylene oligomerization, *Catal. Commun.* **2017**, *102*, 26–30, IF(2016)=3,330; CN=0.
Współuczestniczyłem w planowaniu badań, analizowałem wyniki eksperymentalne i teoretyczne, poszukując zależności pomiędzy nimi oraz brałem udział w opracowaniu publikacji. Swój udział szacuję na 30%.

c) Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

i. Wprowadzenie

Poliolefiny stanowią obecnie najszerszej stosowaną grupę tworzyw sztucznych. Choć od odkrycia niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu mija w tym roku 65 lat, a badacze spierają się o to, czy polimeryzację koordynacyjną można określić jako wyeksploatowaną dziedzinę nauki, wiele ośrodków prowadzi szeroko zakrojone badania w tym zakresie. Na ich podstawie można stwierdzić, że – obok katalizy enzymatycznej – proces ten jest najbardziej zaawansowanym przykładem selektywnej syntezy chemicznej [1].

Wiedza dotycząca polimeryzacji koordynacyjnej olefin zdobywana jest zwykle w wyniku żmudnych badań empirycznych, nierzadko na zasadzie przypadkowych odkryć, gdzie przysłowiowy *lut szczęścia* stanowi warunek konieczny powodzenia (ang. *serendipity*). Pomimo że zgromadzono już imponującą ilość danych dotyczących tego procesu, kolejne dekady nadal przynoszą przełomowe odkrycia. Do takich odkryć należy zaliczyć bez wątpienia wprowadzenie w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia aluminoksanów jako kokatalizatorów, co zapoczątkowało tzw. rewolucję metalocenową i gwałtowny wzrost zainteresowania koordynacyjną polimeryzacją olefin. Na fali tego wzrostu, pod koniec lat dziewięćdziesiątych, powstały katalityczne układy postmetalocenowe oraz odkryto nieznane dotąd możliwości prowadzenia procesu wobec związków koordynacyjnych zawierających atomy metali grup 8–10 układu okresowego. Wobec rosnącej lawinowo biblioteki dostępnych ligandów, atomów centralnych i kokatalizatorów oraz ich możliwych kombinacji pojawiła się w praktyce laboratoryjnej konieczność zastosowania wysokosprawnych testów przesiewowych (ang. *high throughput screening*). Niezbędne stało się także zrozumienie mechanizmu polimeryzacji koordynacyjnej na poziomie molekularnym poprzez przeprowadzenie tego procesu *in silico*.

Polimeryzacja koordynacyjna rozpoczyna się od odwracalnego wiązania cząsteczki olefiny do centrum aktywnego, co prowadzi do utworzenia π -kompleksu. Następnie proces przebiega poprzez czterocłonowy stan przejściowy, a produkt cechuje się wolnym miejscem koordynacyjnym i możliwością ponownego związania cząsteczki olefiny. Pierwsza znana mi praca opisująca przebiegający według tego mechanizmu proces insercji etylenu w wiązanie metal-węgiel z wykorzystaniem metod obliczeniowych *ab initio* pojawiła się 40 lat temu [2] i dotyczyła uproszczonego modelu centrum aktywnego. Pojawienie się teorii funkcyjności gęstości (DFT) jako metody z wyboru do opisu związków metaloorganicznych [3] z jednoczesnym zwiększeniem dostępnych mocy obliczeniowych umożliwiło eksplorację bardziej złożonych modeli uwzględniających ligandy znajdujące się w sferze koordynacyjnej centrum metalicznego, kokatalizator, rozpuszczalnik, a także ilustrujących słabe oddziaływania pomiędzy poszczególnymi komponentami układu katalitycznego. Ponieważ metody DFT nie zapewniają tzw. dokładności chemicznej obliczeń (błąd rzędu 1 kcal/mol), dotychczas wystarczające było uzyskanie jedynie jakościowej zgodności obliczeń termodynamicznych i kinetycznych procesu z wynikami badań eksperymentalnych. W ostatnich latach można jednak zauważyć wyraźną tendencję do poszukiwań protokołów obliczeniowych opartych na starannie dobranych kombinacjach funkcyjności gęstości i bazy funkcyjnej zapewniających większą dokładność [4–6], przynajmniej w obliczaniu wartości względnych.

Oczekuje się, że wysiłek włożony w poznanie procesu polimeryzacji koordynacyjnej na drodze teoretycznej zostanie zwieńczony możliwością projektowania nowych układów katalitycznych o z góry zadanych właściwościach.

ii. Cel badawczy i omówienie wyników badań

Polimeryzacja koordynacyjna olefin stanowi obiekt moich zainteresowań od początku pracy naukowej na Uniwersytecie Opolskim. Od dawna obserwuję stale rosnącą liczbę publikacji poświęconych wykorzystaniu metod chemii obliczeniowej do badania tego procesu, a jednak wiele jego aspektów pozostaje nadal niewyjaśnionych. Dotyczy to szeroko pojętej roli liganda i kokatalizatora, a przede wszystkim ich wzajemnych oddziaływań. Fakt ten skłonił mnie do podjęcia badań w tym zakresie, a moim zamysłem było wyeksponowanie znaczenia badań teoretycznych dla potencjalnego projektowania katalizatorów oraz ich zastosowania w przemyśle.

Klasyczne układy heterogeniczne. Inspiracją do podjęcia badań w tym zakresie był fakt, że klasyczne układy Zieglera–Natta na nośniku $MgCl_2$ modyfikowane zasadą Lewisa stanowiły od dawna obiekt badań eksperymentalnych prowadzonych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego [7, 8]. W tym kontekście szczególnie atrakcyjna okazała się możliwość poznania czynników rządzących przebiegiem kopolimeryzacji etylenu i propylenu wobec takiego katalizatora w ramach projektu prowadzonego w zespole prof. Toma Zieglera na Uniwersytecie w Calgary we współpracy z zakładem przemysłowym firmy Eastman Chemical Co. z siedzibą w Longview w stanie Teksas (USA). Uniwersytet w Calgary był w tamtym czasie ośrodkiem akademickim legitymującym się jednymi z najlepszych na świecie osiągnięć w zakresie badań teoretycznych polimeryzacji koordynacyjnej. W ramach pracy [H1] wykonałem szereg obliczeń dotyczących barier insercji etylenu i propylenu wobec różnych centrów aktywnych zawierających tetrahydrofuran (THF) jako zasadę Lewisa skoordynowaną z atomem tytanu na trzecim stopniu utlenienia i zaadsorbowanym na powierzchni $MgCl_2$. Centra te zbudowałem w oparciu o wnioski uzyskane w poprzednich pracach zespołu [9–11]. W wyniku obliczeń uzyskałem trójwymiarową macierz stałych szybkości reakcji insercji opartą o równanie Arrheniusa–Eyringa:

$$r_{a,b,c} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{a,b,c}^\ddagger}{RT}\right) [C_n H_{2n}] [M], \quad (1)$$

gdzie wskaźniki a , b i c definiują odrębne stany przejściowe charakteryzujące się odpowiednio trzema możliwymi grupami alkilowymi połączonymi z atomem metalu i reprezentującymi model wzrastającego łańcucha polimeru (n -propyl, 2-butyl, *iso*-butyl), pięcioma orientacjami monomerów względem wiązania metal–węgiel (jedna dla etylenu i cztery dla propylenu, a mianowicie 1,2-*re*; 1,2-*si*; 2,1-*re*; 2,1-*si*) oraz trzema orientacjami tetrahydrofuranu względem nośnika (reprezentującymi trzy izomeryczne centra aktywne). $\Delta G_{a,b,c}^\ddagger$ jest entalpią swobodną insercji (w rzeczywistości dysponowałem tylko wartościami energii), a $[C_n H_{2n}]$ i $[M]$ oznaczają odpowiednio stężenie olefiny i centrów aktywnych. W oparciu o wyniki obliczeń DFT skonstruowałem również macierz szybkości reakcji terminacji procesu zawierającą elementy $r_{T,a,b,c}$. Dwie macierze zawierające po 45 elementów okazały się praktycznie niemożliwe do interpretacji ze względu na ich wielkość; stąd pojawiła się konieczność opracowania symulacji stochastycznej generującej łańcuchy polimeru w oparciu o dane z obliczeń DFT. Dla wybranego centrum aktywnego (ustalona wartość wskaźnika c) i arbitralnie wybranej wartości początkowej a , prawdopodobieństwo zajścia danego zdarzenia π (insercji lub terminacji) można określić jako jego względną szybkość obliczaną w stosunku do sumy wszystkich reakcji insercji i terminacji dla danego centrum:

$$\pi_b = \frac{r_b}{\sum_{b=1}^5 (r_b + r_{T,b})}. \quad (2)$$

Dodatkowo, prawdopodobieństwa te są znormalizowane:

$$\sum_{b=1}^5 (\pi_b + \pi_{T,b}) = 1. \quad (3)$$

Przebieg symulacji polega na wygenerowaniu liczby losowej; jeżeli odpowiada ona jednemu z procesów insercji, do cząsteczki rosnącego łańcucha polimeru dodawany jest odpowiedni mer (etylen lub propylen), modyfikowana jest wartość a i symulacja powtarza się aż do napotkania terminacji. Należy wspomnieć, że takie podejście zastosowano w pionierskiej pracy [12] do analizy mikrostruktury polipropylenu. Przeprowadzenie symulacji stochastycznej (a zwłaszcza jej wynik) można uznać za istotne osiągnięcie mojej pracy, ponieważ stanowi ona pomost pomiędzy danymi fizykochemicznymi uzyskanymi na drodze teoretycznej (np. bariery insercji i terminacji), zwykle trudnymi do interpretacji dla eksperymentatora, a makroskopowymi właściwościami polimeru obserwowanymi bezpośrednio w laboratorium, takimi jak ciężar cząsteczkowy i jego rozkład. Te dwie wielkości decydują o możliwościach przetwórczych polimeru, a więc są istotne z punktu widzenia zastosowań przemysłowych. Należy podkreślić, że uzyskane przeze mnie krzywe rozkładu ciężaru cząsteczkowego są podobne do krzywych eksperymentalnych zarejestrowanych przy pomocy chromatografii żelowej (GPC). Wyniki obliczeń DFT i symulacji stochastycznych pozwoliły mi także wnioskować, że współczynnik reaktywności etylenu (wynoszący od 4,58 do 8,49 w zależności od rodzaju centrum aktywnego) jest o 1–2 rzędy większy od współczynnika reaktywności propylenu (wynoszącego odpowiednio od 0,01 do 0,07). Pomimo że stwierdzenie takie jest oczywiste z punktu widzenia eksperymentatora [13] i może być uznane za banalne, wcześniejsze badania teoretyczne dotyczące kopolimeryzacji wobec katalizatora bez zasady Lewisa dały rezultat zaprzeczający obserwacjom doświadczalnym i sugerowały większą reaktywność olefiny zawierającej trzy atomy węgla [10].

Kolejne generacje układów Zieglera–Naty modyfikowane są ligandami wielodonorowymi [14]. Jednym z takich ligandów jest alkohol tetrahydrofurfurylowy oraz wywodzący się z niego anion. Badania eksperymentalne (których część została przeprowadzona w mojej macierzystej jednostce) [7] sugerują, że użycie tej substancji jako wewnętrznej zasady Lewisa prowadzi do układu charakteryzującego się większą aktywnością w polimeryzacji etylenu w porównaniu z katalizatorem zmodyfikowanym tetrahydrofuranem. Spostrzeżenia te zainspirowały mnie, jeszcze przed uzyskaniem stopnia doktora, do zbadania na drodze teoretycznej energii wiązań Ti–O w związkach zawierających alkohol tetrahydrofurfurylowy [15]. Doświadczenie zdobyte w zespole prof. Toma Zieglera zmotywowało mnie do kontynuacji badań w tym zakresie i podjęcia próby wytłumaczenia jak ligand tetrahydrofurfuryloksy wpływa na selektywność katalizatora w procesie polimeryzacji propylenu [H2]. Stoję na stanowisku, że działalność naukowa i dydaktyczna są nierozłączne; stąd pojawił się pomysł wykorzystania cenionej w nauczaniu chemii związków koordynacyjnych metody Bailara [16] do przeanalizowania możliwych struktur centrum aktywnego. W wyniku tej analizy do obliczeń DFT wytypowałem dwa prawdopodobne modele. Istotne jest poczynione przeze mnie spostrzeżenie, że – ze względów geometrycznych – liczba możliwych izomerów centrum aktywnego jest dla badanego układu mniejsza, niż ta dla katalizatora modyfikowanego ligandem jednodonorowym [H1]. To też mogłem postulować, że stereoregulacyjne właściwości liganda nie wynikają jedynie ze zmiany zawady przestrzennej wokół atomu centralnego, lecz także z eliminacji potencjalnie nieselektywnych centrów aktywnych. Podobne wnioski sformułował Cavallo i współautorzy [17]; jednak były one wynikiem obserwacji oddziaływań ligand–nośnik, a nie ligand–metal przejściowy, tak jak w pracach H1, H2.

Jestem przekonany, że eksperymentalne i teoretyczne badania klasycznych układów Zieglera–Natta nie przestaną dawać intrygujących wyników: oto zaledwie pięć lat temu okazało się, że pozornie nieaktywny ligand THF ulega reakcji otwarcia pierścienia przy udziale atomu metalu przejściowego w centrum aktywnym [18].

Układy metalocenowe i postmetalocenowe. Wysiłki badaczy w XX wieku skupiały się na zarządzaniu strukturą molekularną i morfologią poliolefin; było to możliwe dzięki odkryciu układów jednocentrycznych, w których właściwości produktu ściśle zależą od struktury prekursora – kompleksu metalu przejściowego [19]. Niektóre z tych układów charakteryzują się możliwością przesuwania się centrum aktywnego wzdłuż wzrastającego łańcucha polimeru (ang. *chain walking*) [20], co otwiera możliwość otrzymywania poliolefin o różnym stopniu rozgałęzienia w ramach homopolimeryzacji tylko jednego monomeru – etylenu. Takie zachowanie wykazują katalizatory oparte na związkach metali grup 8–10 układu okresowego, w tym katalizatory Keima otrzymywane ze związków niklu z ligandami iminofosfonamidowymi [H3]. O liczbie i długości rozgałęzień w otrzymanym polimerze decyduje stosunek prawdopodobieństwa zajścia procesu *chain walking* do prawdopodobieństwa zajścia procesu insercji kolejnej cząsteczki monomeru. Przy założeniu, że jest on równy stosunkowi szybkości odpowiednich reakcji, możemy napisać, że:

$$\frac{\pi_{cw}}{\pi_{ins}} = \frac{k_{cw}[\beta_0]}{k_{ins}[\pi_0]} = \frac{k_{cw}}{k_{ins}K_{eq} \cdot P}, \quad (4)$$

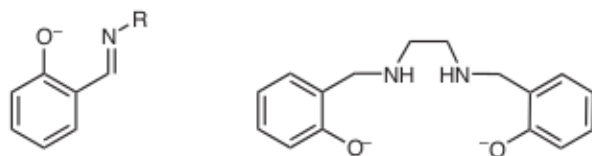
gdzie π_{cw} i π_{ins} oznaczają odpowiednio prawdopodobieństwo zajścia procesu *chain walking* i insercji, k_{cw} oraz k_{ins} są stałymi szybkości reakcji, β_0 oznacza alkil metalu będący w równowadze wyrażonej poprzez stałą K_{eq} z odpowiednim π -kompleksem (π_0) pod ciśnieniem etylenu P . Proces ten poddaje się z łatwością symulacji stochastycznej, która może przebiegać na trzech ścieżkach: pierwszorzędowych (1), drugorzędowych (2) i wyższych drugorzędowych (3) grup alkilowych. W każdej z tych ścieżek znajdują się dwa lub trzy konkurencyjne procesy: *chain walking* do przodu (prowadzący do wydłużenia się rozgałęzienia) lub do tyłu (skręcanie rozgałęzienia) oraz insercja, które wybierane są na podstawie wygenerowanej liczby losowej i barier energetycznych obliczonych za pomocą metod DFT, podobnie jak w pracy H1. Przeprowadzona przeze mnie symulacja dała dobrą zgodność zawartości krótkich rozgałęzień ($\leq C_5$) w polimerze; nie sprawdziła się jednak w próbie uzasadnienia znacznej liczby rozgałęzień zawierających sześć atomów węgla. Taki wynik może sugerować, że długie rozgałęzienia powstają w wyniku zajścia alternatywnego, nieznanego dotąd procesu, bądź wynikać z przyjętych uproszczeń. Wiadomo, że struktura liganda związanego z wybranym atomem metalu w prekursorze silnie kształtuje wartości elementów zbioru barier *chain walking* i terminacji [21]; zatem nawet drobne modyfikacje tej struktury będą miały znaczny wpływ na przebieg symulacji i zawartość poszczególnych rozgałęzień w końcowym materiale. Mechanizm tworzenia rozgałęzień, jako temat o dużym znaczeniu akademickim i przemysłowym, do dnia dzisiejszego cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem [22].

Wczesne obliczenia teoretyczne dotyczące homogenicznych katalizatorów jednocentrycznych za model centrum aktywnego obierały kationowe indywiduum chemiczne zawierające kation metalu przejściowego połączony z grupą alkilową w otoczeniu ligandów modyfikujących właściwości elektronowe i steryczne takiego centrum. Przyjęcie takiego modelu prowadzi do wyników, w których insercja olefiny w większości przypadków obarczona jest znikomą barierą energetyczną. Przykładowo, obliczone bariery insercji etylenu dla czterech układów metalocenowych i katalizatorów o wymuszonej geometrii (ang. *Constrained Geometry Catalyst, CGC*) o różnej strukturze nie przekraczają 10 kcal/mol; co więcej, prototypowy model $\text{TiCl}_2\text{CH}_3^+$ charakteryzuje się zerową barierą insercji obliczo-

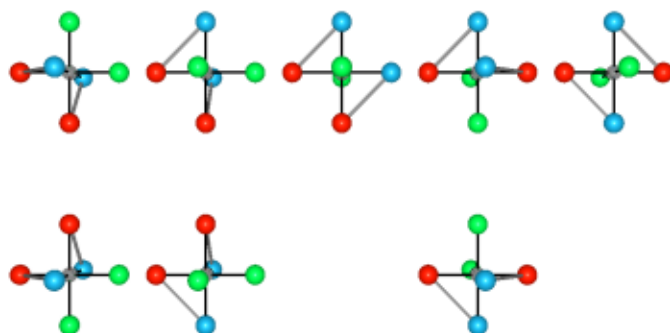
ną przy użyciu wielu metod i baz funkcyjnych [5]. Taki wynik jest niepokojący i sugeruje, że większość katalizatorów powinna wykazywać dużą aktywność, co przeczy wiedzy empirycznej. Jednak wiadomo, że kationowemu centrum aktywnemu wywodzącemu się z prekursora zawsze towarzyszy przeciwjon powstały z kokatalizatora [23]. Co więcej, separacja katalitycznej pary jonowej poprzedzająca koordynację cząsteczki monomeru wymaga dostarczenia znacznej energii [24]. Dlatego aktywność układu katalitycznego nie zależy jedynie od bariery insercji, lecz także od bariery separacji pary jonowej (lub bariery kompleksowania olefiny, jeżeli proces ten zachodzi jednocześnie z eliminacją przeciwjonu).

Dysponując taką wiedzą, napotkałem na intrygującą mnie rozbieżność w danych literaturowych, polegającą na zakwestionowaniu [25] zgodnego z intuicją zjawiska obniżenia aktywności katalizatora po defekcie regioselektywności ze względu na tworzenie się tzw. *centrów uspiionych* [26]. Opisana rozbieżność sprowokowała mnie do przeprowadzenia badań teoretycznych w tym zakresie, dzięki czemu w pracy **H4** wykazałem, że niewielka zmiana polarności rozpuszczalnika może determinować etap limitujący procesu (insercja lub separacja). Ponadto stwierdziłem, że wybrane przeze mnie układy katalityczne cechują się różną wrażliwością na polarność medium polimeryzacji; tym samym zademonstrowałem, że *centra uspiione* są obiektem występującym powszechnie, ale nie uniwersalnym. Uzyskane wyniki stały się nie tylko głosem w sporze o *centra uspiione*, lecz także inspiracją moich kolejnych prac traktujących o przeciwjonach w procesie polimeryzacji olefin.

Do wspomnianych na wstępie kamieni milowych w historii polimeryzacji koordynacyjnej olefin pewnością można zaliczyć doniesienia na temat katalizatorów jednocentrowych opartych na związkach koordynacyjnych metali grupy 4 układu okresowego z ligandami fenoksyiminowymi (FI, jap. *FenokishiImin*) [27] - patrz Rys. 1. Zaintrygowały mnie one ze względu na fakt, że należały wówczas do najaktywniejszych homogenicznych katalizatorów polimeryzacji olefin [28]. Ich struktura charakteryzuje się istnieniem dwóch ligandów chlorkowych oraz dwóch dwudonorowych jednonujemnych ligandów fenoksyiminowych w oktaedrycznej sferze koordynacyjnej atomu metalu przejściowego. Opisana geometria wymusza istnienie pięciu izomerów geometrycznych (z których trzy posiadają odpowiednie enancjomery). W literaturze opisano kilkadziesiąt prekursorów z ligandami fenoksyiminowymi; dla zdecydowanej większości z nich wyizolowano tylko jeden ze wspomnianych izomerów opisowo oznaczany jako *N,N-cis-O,O-trans* i charakteryzujący się symetrią C_2 . Wraz z towarzyszącym enancjomerem jest on schematycznie przedstawiony na Rys. 2 w czwartej kolumnie. Moje dążenie do wyjaśnienia przyczyn istnienia nielicznych odstępstw od tej zasady było genezą publikacji **H5**. Do analizy wykorzystałem ponownie metodę Bailara [16] oraz jej implementację [29] uzupełnioną o sporządzony przeze mnie z wykorzystaniem pakietu POV-Ray [30] interfejs graficzny (patrz Rys. 2). Na podstawie przeprowadzonych obliczeń DFT udało mi się wyjaśnić, że czynnikiem determinującym preferencje izomeryczne dla tej grupy związków jest zawada steryczna podstawników związanych z iminowym atomem azotu, a wspomniane odstępstwa wiążą się z jej skrajnymi wielkościami.



Rysunek 1: Ligand FI (po lewej) i salan (po prawej). Do obliczeń wybrałem dwa ligandy FI, w których $R = CH_3$ oraz $R = C_6H_5$.



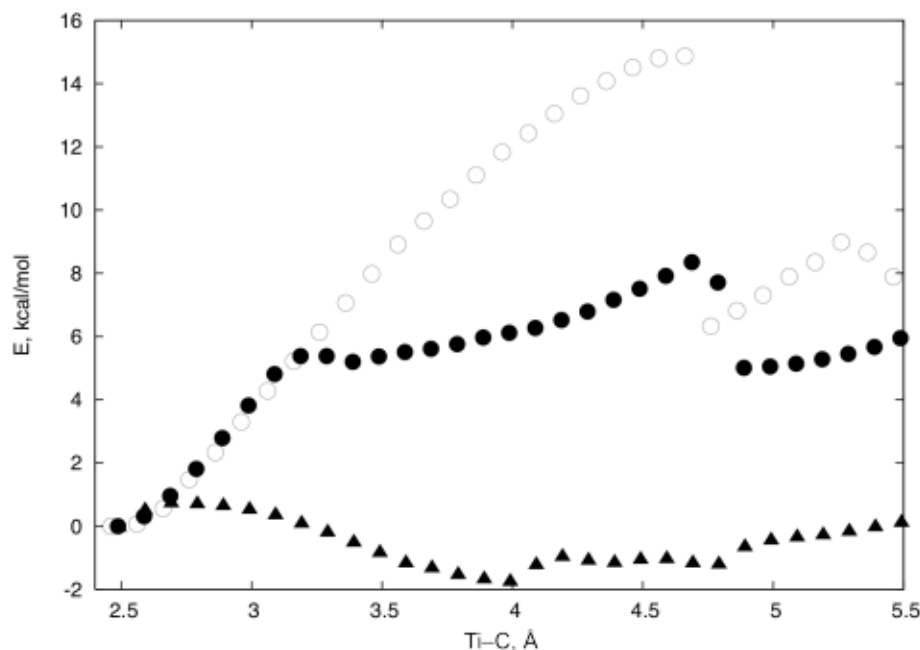
Rysunek 2: Ośiem izomerów prekursora fenoksyiminowego. Z punktu widzenia katalizy istotne są tylko trzy struktury z atomami chloru w położeniu *cis* względem siebie, z których każda posiada enancjomer. Atom tytanu znajduje się w środku oktaedru; atomy chloru zaznaczone są na zielono, tlenu – na czerwono i azotu – na niebiesko.

Zrozumienie tej zależności było punktem wyjścia do następnego etapu badań nad katalizatorami zawierającymi ligandy fenoksyiminowe. Jak już wcześniej wspomniałem, dysocjacja katalitycznej pary jonowej może być etapem limitującym w procesie polimeryzacji. Dostępne dane literaturowe wskazują, że energia wymagana do separacji przeciwjonu jest w wielu przypadkach znaczna [24] i może przekraczać wartość bariery insercji dla danego układu; stąd zaniedbanie tego procesu w teoretycznej analizie układu katalitycznego często prowadzi do błędnych wniosków. W pracy **H6** postawiłem sobie zadanie porównania wielkości barier przeniesienia przeciwjonu z pierwszej do drugiej sfery koordynacyjnej dla katalizatorów tytanowych z ligandem fenoksyiminowym i salenowym [31] oraz przeciwjonu wywodzącego się z perfluorofenyloboranu, czyli przekształcenia pary jonowej ISIP (ang. *Inner Sphere Ion Pair*) w OSIP (ang. *Outer Sphere Ion Pair*). Struktura odpowiednich ligandów przedstawiona jest na Rys. 1. Analiza zależności energii od odległości pomiędzy atomem tytanu a grupą metylową przeciwjonu sporządzona dla obliczeń w fazie gazowej i przedstawionej na Rys. 3 prowadzi do wniosku, że właściwości elektro- nowie liganda istotnie wpływają na wartość bariery przeniesienia przeciwjonu do drugiej sfery koordynacyjnej; ta znana od dawna zależność [24] wyartykułowana jest ponownie także w najnowszych pracach [32]. Zaskakujące jest jednak poczynione przeze mnie spostrzeżenie, że przeciwjon wchodzący w skład jednej z par jonowych (FI, $R = C_6H_5$) jest bardzo słabo związany, a proces jego przeniesienia odbywa się praktycznie bez bariery energetycznej. Ponadto obliczone przeze mnie dodatkowo energie dysocjacji par jonowych z separacją anionu i kationu na nieskończoną odległość (Tabela 1) korelują z energiami przeniesienia anionu do drugiej sfery koordynacyjnej w tych parach i są znacznie niższe od wartości dotychczas prezentowanych dla układów metalocenowych [24]. Bariery insercji etylenu obliczone dla katalizatora FI ($R = C_6H_5$) są także bardzo niskie (odpowiednio 4,4 kcal/mol dla izolowanego centrum kationowego oraz 6,9 kcal/mol w obecności przeciwjonu). Te dwa fakty – słabe oddziaływanie kation–anion oraz niska bariera insercji – dobrze tłumaczą znaczną aktywność katalizatorów fenoksyiminowych. Chciałbym nadmienić, że publikacja **H6** była realizowana przy współudziale studentki, która badania naukowe rozpoczęła już na trzecim roku studiów. Współpraca z uzdolnionymi studentami jest dla mnie źródłem wielu inspiracji oraz dużej satysfakcji, za co jestem im ogromnie wdzięczny.

Odkrycie zaskakująco słabych oddziaływań w parach jonowych katalizatorów FI skłoniło mnie do poszerzenia zakresu badań i użycia dodatkowych narzędzi do analizy tych par. W pracy **H7** potwierdziłem, że wśród wybranych układów metalocenowych i post-

Tabela 1: Bariery separacji przeciwjonu do drugiej sfery koordynacyjnej i do nieskończoności

Układ katalityczny	Bariera separacji, kcal/mol	
	do drugiej sfery koordynacyjnej	do nieskończoności
Salan	15	66
FI (R = CH ₃)	8	50
FI (R = C ₆ H ₅)	≈0	–



Rysunek 3: Przeniesienie przeciwjonu do drugiej sfery koordynacyjnej. Okręgi oznaczają katalizator salenowy, koła – katalizator fenoksyiminowy z grupą metylową przy atomie azotu, a trójkąty – katalizator fenoksyiminowy z grupami fenyłowymi przy atomie azotu. Energia obliczana jest względem równowagowej struktury dla odpowiedniej pary jonowej.

metalocenowych, prekursor fenoksyiminowy charakteryzuje się występowaniem największego co do wartości bezwzględnej ładunku ujemnego. Naturę oddziaływań w katalitycznej parze jonowej zbadałem metodą dekompozycji energii (ang. *EDA*) [33], która z powodzeniem jest stosowana do opisu związków metaloorganicznych istotnych z punktu widzenia polimeryzacji olefin [34] i pozwala na rozłożenie całkowitej energii oddziaływań pomiędzy dwoma fragmentami ΔE_{total} na cztery przyczynki:

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{dist} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb}, \quad (5)$$

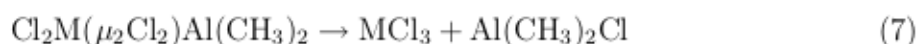
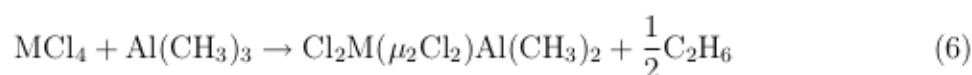
gdzie wyrażenie ΔE_{dist} odpowiada energii związanej z odkształceniem fragmentów z ich geometrii równowagowej do geometrii adduktu, ΔE_{elstat} stanowi energię oddziaływania elektrostatycznego, ΔE_{Pauli} to człon opisujący odpychanie, a ΔE_{orb} oznacza energię związaną z tworzeniem wiązania. Przeprowadzone przeze mnie obliczenia doprowadziły do wniosku, że oddziaływania elektrostatyczne odpowiadają za ok. 70% całkowitej energii oddziaływań przyciągających w parach jonowych. W grupie badanych układów post-metalocenowych wielkość ta zmienia się w niewielkim zakresie w zależności od liganda,

a różnice w energii oddziaływań pomiędzy kationem a anionem powodowane są różną energią oddziaływań orbitalnych.

Ligandy aktywne w procesach utleniania-redukcji. Najnowszym obszarem moich zainteresowań naukowych są zamierzone i niezamierzone reakcje utleniania-redukcji zachodzące podczas aktywacji związków metali przejściowych (prekursorów) związkami glinu i boru (kokatalizatorami). Uważa się, że głównym zadaniem kokatalizatora jest alkilowanie związku metalu przejściowego (utworzenie wiązania metal-węgiel) oraz odszczerpienie jednego z ligandów (najczęściej atomu chloru lub grupy metylowej) prowadzące do powstania wolnego miejsca koordynacyjnego [35]. Sądzi się również, że silnie reaktywny kokatalizator eliminuje z medium polimeryzacji śladowe zanieczyszczenia, które mogłyby zatrzymywać powstały układ katalityczny. Ponieważ szeroko stosowane kokatalizatory, np. trietyloglin, a także aluminoksany (które zawierają nieprzereagowane alkilowe pochodne glinu) są silnymi reduktorami, mogą reagować z kationem metalu przejściowego; co więcej – modyfikować również naturę ligandów wchodzących w skład prekursora.

Moje badania w tym kierunku zostały zainspirowane doniesieniami zespołu Fujity dotyczącymi możliwej redukcji grupy iminowej wskutek działania trialkiloglinu na prekursor cyrkonowy z ligandami fenoksyiminowymi [28]. Należy więc oczekiwać, że układ katalityczny aktywowany silnym reduktorem będzie zachowywał się odmiennie od analogicznego układu, w którym kokatalizator nie ma właściwości redukujących. Podejmując studia nad mechanizmem reakcji redoks związków koordynacyjnych miałem świadomość, że w pewnych sytuacjach niemożliwe staje się jednoznaczne określenie stopnia utlenienia metalu w związku koordynacyjnym na skutek konkurencyjnych procesów redukcji ligandów określanymi w języku angielskim jako *non-innocent* [36]. Dlatego też uznałem za zasadne oddzielne zbadanie procesu redukcji halogenków wybranych metali przejściowych związkami glinoorganicznymi przed analizą procesu redukcji samego liganda.

Obecnie nie ulega wątpliwości, że stopień utlenienia tytanu w klasycznych katalizatorach Zieglera-Natta wynosi +3, podczas gdy prekursor katalityczny zawiera tytan na czwartym stopniu utlenienia [37]. Przyjęło się uważać, że mechanizm redukcji metalu przejściowego jest dwuetapowy i zachodzi zgodnie z następującymi równaniami reakcji [38]:

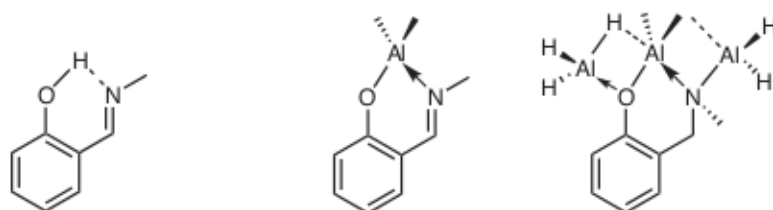


Wyniki eksperymentalne uzyskane na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego sugerujące, że wanad łatwiej ulega redukcji w porównaniu z tytanem [39], a także zgodne z nimi wartości standardowych potencjałów wybranych półogniw w roztworach wodnych [40] zmotywowały mnie do porównania podatności chlorków tych dwóch metali do redukcji. Udało mi się wykazać, że z punktu widzenia termodynamiki procesu, pierwiastkowy wodór nie jest wystarczająco silnym reduktorem, aby przeprowadzić metal zarówno w chlorku tytanu(IV), jak i chlorku wanadu(IV) na niższe stopnie utlenienia; stopniowa redukcja związków tych metali na niższe stopnie utlenienia staje się termodynamicznie coraz bardziej niekorzystna [H8]. Zakładając, że energia procesu redukcji może być przybliżona powinowactwem elektronowym substancji redukowanej (a ta z kolei energią orbitala LUMO), skorelowałem te dwie wielkości dla chlorków tytanu i wanadu na różnych stopniach utlenienia. W końcowej części pracy pokazałem, że – zgodnie z oczekiwaniami – energia procesu redukcji chlorku wanadu(IV) zachodzącego pod wpływem trimetyloglinu zgodnie z równaniem 6 jest mniejsza od zera i prawie dwukrotnie niższa

w porównaniu z chlorkiem tytanu(IV), niezależnie od zastosowanej metody obliczeniowej (włączając w to metodę sprzężonych klastrów).

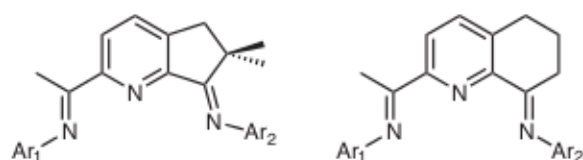
Dysponując wyżej przytoczonymi wnioskami, mogłem przystąpić do dalszych etapów badań nad możliwością redukcji grupy iminowej. Wolny ligand FI charakteryzuje się istnieniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego i może występować w dwóch postaciach tautomerycznych: fenol-iminowej (O–H···N) oraz keto-aminowej (O···H–N); pierwsza z nich z reguły jest trwalsza [41] – patrz Rys. 4. Nomura i współpracownicy pokazali, że bezpośrednia reakcja fenoksyiminy z trimetyloglinem prowadzi do wydzielenia gazowego metanu i do powstania cyklicznego związku koordynacyjnego [42]. Należy zwrócić uwagę, że w związku tym zachowane jest wiązanie podwójne grupy iminowej, zatem proces redukcji nie zachodzi jeszcze na tym etapie (Rys. 4). Zgodnie z moimi obliczeniami zaprezentowanymi w pracy **H9**, reakcja liganda FI z trimetyloglinem prowadząca do powstania cyklicznego związku koordynacyjnego napotyka na znacznie mniejszą barierę energetyczną w porównaniu z konkurencyjnym procesem redukcji grupy iminowej; dodatkowo cykliczny związek koordynacyjny jest trwalszy termodynamicznie w porównaniu z produktem redukcji. Nie oznacza to jednak, że redukcja grupy iminowej nie jest możliwa. Moje obliczenia sugerują, że przy zastosowaniu dwóch moli wodorku glinu możliwe jest powstanie hipotetycznego produktu redukcji przedstawionego na Rys. 4, a reakcji jego tworzenia towarzyszy nieznaczna bariera energetyczna [**H9**]; analogiczny proces redukcji cyklicznego związku koordynacyjnego za pomocą trimetyloglinu jest termodynamicznie i kinetycznie mniej korzystny. Wiadomo jednak, że handlowe preparaty trialkiloglinu zawierają niewielkie ilości wodorku glinu. Zatem na podstawie moich obliczeń teoretycznych można wnioskować, że teza postawiona w pracy [28] jest słuszna.

Wiedząc, że tytan trudniej ulega redukcji w porównaniu z wanadem, w pracy **H9** pokazałem również, że możliwa jest redukcja liganda w kompleksie bis(fenoksyiminowym) tytanu(IV). Do obliczeń wybrałem najstabilniejszy izomer tego związku – *vide supra* [**H5**]. Proces redukcji przebiega dwuetapowo: najpierw dochodzi do zerwania jednego wiązania koordynacyjnego Ti–N (bariera wynosi zaledwie 5,5 kcal/mol), a następnie możliwy jest atak trimetyloglinu (lub lepiej – wodorku glinu) na wiązanie C=N tak, jak w wolnym ligandzie.



Rysunek 4: Forma fenol-iminowa liganda FI, cykliczny związek koordynacyjny glinu z ligandem FI oraz hipotetyczny produkt redukcji tego związku wodorkiem glinu.

W ostatnich kilku latach moje zainteresowania naukowe zwróciły się ku kompleksom bis(imino)pirydynowym żelaza(II). Początkowo związki te stanowiły jedynie pewnego rodzaju osobliwość i obiekt badań podstawowych [43] na tle panującej wówczas mody na badanie właściwości kompleksów z ligandami wielodonorowymi. Dopiero niezależne prace zespołów Brookharta i Gibsona [44, 45] ujawniły potencjał tych związków i ich znaczenie dla niskociśnieniowej polimeryzacji olefin. Obecnie można zaryzykować stwierdzenie, że stanowią one uniwersalne prekursorzy katalizatorów promujących liczne procesy istotne dla syntezy organicznej [**H10**], umożliwiając zastąpienie kosztownych platynowców lekkich – znacznie bardziej rozpowszechnionym żelazem oraz niklem. Imponującym



Rysunek 5: Ligandy bis(imino)pirydynowe zawierające sprzężone pierścienie cykloalkilowe. Wielkość pierścienia cykloalkilowego wpływa na wzajemne położenie trzech donorowych atomów azotu.

dorobkiem w zakresie syntezy i wykorzystania kompleksów metali grup 8–10 układu okresowego pierwiastków w polimeryzacji etylenu może obecnie wykazać się prof. Wen-Hua Sun z Chińskiej Akademii Nauk w Pekinie [46]; stąd w 2013 r. chcąc poszerzyć swoją wiedzę na ten temat, nawiązałem trwającą do chwili obecnej współpracę z jego zespołem.

Procesy redoks zachodzące z udziałem kompleksów bis(imino)pirydynowych stanowią istotne wyzwanie dla chemii obliczeniowej ze względu na fakt, że ligandy wchodzące w ich skład wykazują typowe zachowanie określane jako *non-innocent*. W kompleksach poddawanych działaniu czynników redukujących w procesie wieloelektronowym najpierw jest atakowany ligand [47]; wykazano, że dopiero głęboka redukcja może skutecznie zmienić stopień utlenienia metalu przejściowego [48]. Skomplikowane właściwości elektronowe liganda w połączeniu z naturą jonu metalu należącego do dalszej grupy układu okresowego często uniemożliwiają prawidłowy opis takiego układu za pomocą metod DFT [H10]; konieczne staje się wówczas użycie metod wielowyznacznikowych [49]. Z drugiej strony warto wspomnieć, że kompleksy tytanu z ligandem bis(imino)pirydynowym nie sprawiają tego typu problemów [50].

Właściwości elektronowe kompleksów metali dalszych grup układu okresowego z pochodnymi bis(imino)pirydyny można także modyfikować poprzez zmiany orientacji przestrzennej donorowych atomów azotu. Niewielkie zmiany położenia jednej z grup iminowych wynikające z różnych wielkości pierścienia cykloalkilowego oraz jego konformacji (patrz Rys. 5) zmieniają energię wiązania koordynacyjnego metal–azot oraz mają istotny wpływ na aktywność katalityczną układu powstałego z tak zmodyfikowanego prekursora [H11]. Ponadto natura podstawników związanych z pierścieniem cykloalkilowym w kompleksach nikiel z pochodnymi iminopirydyny ma wpływ na długość wiązania metal–węgiel biorącego udział w procesie insercji; można więc wstępnie postulować, że staranny dobór tych podstawników umożliwi sterowanie przebiegiem procesów polimeryzacji i oligomeryzacji etylenu oraz składem uzyskanych produktów [H12].

Perspektywy. Przygotowanie pracy przeglądowej H10 podczas pobytu w Pekinie silnie ukierunkowało moje obecne zainteresowania naukowe. W literaturze światowej można zauważyć stosunkowo niewielką liczbę publikacji teoretycznych poruszających zagadnienie polimeryzacji olefin wobec kompleksów metali przejściowych dalszych grup układu okresowego z ligandami aktywnymi w procesach redoks. Jest to niewątpliwie spowodowane nakreślonymi powyżej trudnościami w ich opisie przy użyciu metod funkcjonału gęstości. Wyczerpujące studia polimeryzacji wobec takich układów katalitycznych stanowiłyby istotny wkład w zrozumienie mechanizmu tego niezwykle istotnego ze względów ekonomicznych procesu. Do ich przeprowadzenia niezbędne będzie poszerzenie warsztatu naukowego nie tylko o znane metody obliczeniowe (np. CASPT2, być może dynamika molekularna) dostępne w komercyjnych pakietach oprogramowania, lecz również zaimplementowanie własnych procedur automatyzacji lub symulacji z wykorzystaniem języka Python. Działania te będą zmierzały do stworzenia wirtualnego projektanta dedykowane-

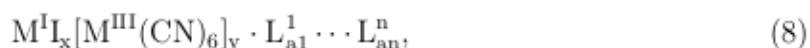
go dla nowych układów katalitycznych, który integruje poszczególne metody i oparty jest o reguły obliczeń wysokiej wydajności (ang. *high-throughput calculations*). Przy obecnym stanie technologii informacyjnej i obliczeniowej prawdopodobieństwo pomyslniej realizacji takiego zadania wydaje się realne.

Zrozumienie mechanizmu procesów katalitycznych na poziomie teoretycznym nie jest możliwe bez współpracy z zespołami eksperymentalnymi. Współpraca taka będzie zacieśniania i poszerzana z perspektywami na stworzenie międzynarodowego multidyscyplinarnego zespołu badawczego poprzedzonego podpisaniem umów bilateralnych. Planuję także, aby wszystkie te działania znajdowały odzwierciedlenie w ofercie dydaktycznej mojej jednostki macierzystej oraz mobilności studentów i doktorantów jednostek uczestniczących w realizacji projektu.

d) Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Współpraca z zespołem prof. Wen-Hua Sun z Chińskiej Akademii Nauk zaowocowała cyklem prac dotyczących katalizatorów opartych na kompleksach metali grup 8-10 układu okresowego z ligandami dwu- i trójdonorowymi zawierającymi atomy azotu. Wiadomo, że katalizatory takie cechują się znaczną aktywnością w polimeryzacji etylenu, ulegają one jednak dezaktywacji w wyższych temperaturach (już od 50 °C), co poważnie ogranicza ich zastosowania przemysłowe. Przypuszcza się, że proces dezaktywacji może być spowodowany rotacją grup fenylowych związanych z iminowymi atomami azotu prowadzącą do wewnątrzcząsteczkowej aktywacji wiązania C–H [51]. Wykazano, że zwiększenie zawady sterycznej wywieranej przez podstawniki znajdujące się w położeniu *ortho*- grup fenylowych istotnie zwiększa trwałość układu katalitycznego w podwyższonej temperaturze. Szczególnie korzystne działanie ma grupa benzhydrylowa (difenylometylowa) [46]. Uczestniczyłem w pracach demonstrujących jej skuteczność w stosunku do katalizatorów opartych na kompleksach żelaza(II) z pochodnymi bis(imino)pirydyny [52] oraz niklu(II) z ligandami diiminowymi [53] oraz iminopirydynowymi [54]. Badałem także wpływ wielkości pierścienia cykloalkilowego sprzężonego z pierścieniem pirydyny i zawierającego grupę iminową w kompleksach bis(imino)pirydynowych (*vide supra*) na aktywność układu katalitycznego i właściwości powstającego polimeru [55, 56]. Mam pewien wkład w eksperymentalne badania katalizatorów oligomeryzacji etylenu opartych na związkach niklu [57], a także neodymowego katalizatora polimeryzacji izoprenu [58].

Obszarem moich zainteresowań nie wchodzących w skład osiągnięcia naukowego jest badanie mechanizmu działania katalizatorów dimetalocyjankowych (DMC) stosowanych w polimeryzacji oksiranów. Można je opisać następującym wzorem ogólnym:



gdzie M^I i M^{III} oznacza odpowiednio metal na drugim i trzecim stopniu utlenienia (w tej roli najczęściej występują cynk i kobalt), $L^1 \cdots L^n$ stanowią ligandy (zwykle alkohole i etery), natomiast $x, y, a1 \cdots an$ oznaczają współczynniki stechiometryczne. Przyjmuje się, że centrum aktywne znajduje się na atomie cynku, a układ katalityczny wykazuje kwasowość Lewisa. Dlatego istotną rolę w procesie polimeryzacji oksiranów odgrywają zasady Lewisa, które mogą modulować jego właściwości lub nawet stanowić trucizny katalityczne. Polimer otrzymany przy użyciu katalizatorów DMC charakteryzuje się mniejszą zawartością produktów ubocznych i większą jednorodnością (mniejszym rozrzutem ciężaru cząsteczkowego) w porównaniu do polieteroli otrzymanych przy użyciu klasycznego procesu prowadzonego wobec silnych zasad [59].

Krótkotrwałym epizodem w mojej karierze naukowej było podjęcie próby charakteryzacji sprzężonych polienów jako substancji nadających barwę czerwonemu i różowemu

korali pochodzącemu z wód otaczających Tajwan [60]. W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że intensywność sygnałów w widmach Ramana silnie zależy od ilości wiązań podwójnych węgiel–węgiel w polimery, co w połączeniu z eksperymentalnie zarejestrowanymi widmami może sugerować, że za barwę w badanych próbkach koralu odpowiadają tylko 2–3 polimery nieznacznie różniące się ilością wiązań C=C.

Warto nadmienić, że tematyka badawcza dotycząca katalizatorów DMC i koralu realizowana była na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego.

Bibliografia

- [1] V. Busico, Catalytic Olefin Polymerization is a Mature Field. Isn't it?, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 26–29.
- [2] O. Novaro, E. Blaisten-Barojas, E. Clementi, G. Giunchi, M. E. Ruiz-Vizcaya, Theoretical study on a reaction pathway of Ziegler-Natta-type catalysis, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2337–2351.
- [3] T. Ziegler, Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651–667.
- [4] C. Ehm, G. Antinucci, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, Catalyst activation and the dimerization energy of alkylaluminium compounds, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *772–773*, 161–171.
- [5] C. Ehm, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, Calculating accurate barriers for olefin insertion and related reactions, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 39–49.
- [6] F. Zaccaria, C. Ehm, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, Accurate Prediction of Copolymerization Statistics in Molecular Olefin Polymerization Catalysis: The Role of Entropic, Electronic, and Steric Effects in Catalyst Comonomer Affinity, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1512–1519.
- [7] P. Sobota, J. Utko, S. Szafert, K. Szczegot, New 2-tetrahydrofurfuryloxotitanium(IV) intermediates for the synthesis of olefin polymerization catalysts, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 679–683.
- [8] K. Czaja, M. Białek, Vanadium-based Ziegler-Natta catalyst supported on $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ for ethylene polymerization, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 253–260.
- [9] M. Seth, P. M. Margl, T. Ziegler, A Density Functional Embedded Cluster Study of Proposed Active Sites in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7815–7829.
- [10] M. Seth, T. Ziegler, Polymerization Properties of a Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst Modified by a Base: A Theoretical Study, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6613–6623.
- [11] M. Seth, T. Ziegler, Theoretical Study of the Copolymerization of Ethylene and Propylene by a Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9191–9200.
- [12] A. Michalak, T. Ziegler, Stochastic Simulations of Polymer Growth and Isomerization in the Polymerization of Propylene Catalyzed by Pd-Based Diimine Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7519–7528.
- [13] Y. V. Kissin, Multicenter nature of titanium-based Ziegler-Natta catalysts: Comparison of ethylene and propylene polymerization reactions, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1745–1758.

- [14] P. Galli, G. Vecellio, Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1287–1336.
- [15] Z. Flisak, K. Szczegot, DFT analysis of titanium complexes with oxygen-containing bidentate ligands, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *206*, 429–434.
- [16] J. C. J. Bailar, The Numbers and Structures of Isomers of Hexacovalent Complexes, *J. Chem. Ed.* **1957**, *34*, 334–338.
- [17] A. Correa, F. Piemontesi, G. Morini, L. Cavallo, Key Elements in the Structure and Function Relationship of the $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Lewis Base}$ Ziegler-Natta Catalytic System, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9181–9189.
- [18] E. Grau, A. Lesage, S. Norsic, C. Copéret, V. Monteil, P. Sautet, Tetrahydrofuran in $\text{TiCl}_4/\text{THF}/\text{MgCl}_2$: a Non-Innocent Ligand for Supported Ziegler-Natta Polymerization Catalysts, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 52–56.
- [19] M. Stürzel, S. Mihan, R. Mülhaupt, From Multisite Polymerization Catalysis to Sustainable Materials and All-Polyolefin Composites, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1398–1433.
- [20] V. M. Möhring, G. Fink, Novel Polymerization of α -Olefins with the Catalyst System Nickel/Aminobis(imino)phosphorane, *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.* **1985**, *24*, 1001–1003.
- [21] A. Michalak, T. Ziegler, Exploring the Scope of Possible Microstructures Accessible from Polymerization of Ethylene by Late Transition Metal Single-Site Catalysts. A Theoretical Study, *Macromolecules* **2003**, *36*, 928–933.
- [22] L. Pei, F. Liu, H. Liao, J. Gao, L. Zhong, H. Gao, Q. Wu, Synthesis of Polyethylenes with Controlled Branching with α -Diimine Nickel Catalysts and Revisiting Formation of Long-Chain Branching, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1104–1113.
- [23] K. Vanka, M. S. W. Chan, C. C. Pye, T. Ziegler, A Density Functional Study of Ion-Pair Formation and Dissociation in the Reaction between Boron- and Aluminum-Based Lewis Acids with $(1,2\text{-Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrMe}_2$, *Organometallics* **2000**, *19*, 1841–1849.
- [24] Z. Xu, K. Vanka, T. Firman, A. Michalak, E. Zurek, C. Zhu, T. Ziegler, Theoretical Study of the Interactions between Cations and Anions in Group IV Transition-Metal Catalysts for Single-Site Homogeneous Olefin Polymerization, *Organometallics* **2002**, *21*, 2444–2453.
- [25] C. R. Landis, D. R. Sillars, J. M. Batterton, Reactivity of Secondary Metallocene Alkyls and the Question of Dormant Sites in Catalytic Alkene Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8890–8891.
- [26] V. Busico, R. Cipullo, C. Polzone, G. Talarico, Propene/Ethene-[1- ^{13}C] Copolymerization as a Tool for Investigating Catalyst Regioselectivity. 2. The $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ System, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2616–2622.
- [27] S. Matsui, Y. Tohi, M. Mitani, J. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitabar, T. Nakano, T. Fujita, New Bis(salicylaldiminato) Titanium Complexes for Ethylene Polymerization, *Catal. Lett.* **1999**, *28*, 1065–1066.
- [28] S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabar, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, A Family of Zirconium Complexes Having Two Phenoxy-Imine Chelate Ligands for Olefin Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6847–6856.

- [29] W. E. Bennett, Computation of the Number of Isomers and Their Structure in Coordination Compounds, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1325–1328.
- [30] Persistence of Vision (TM) Raytracer, <http://www.povray.org>, **2004**.
- [31] E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, Isospecific Living Polymerization of 1-Hexene by a Readily Available Nonmetallocene C₂-Symmetrical Zirconium Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706–10707.
- [32] A. Laine, B. B. Coussens, J. T. Hirvi, A. Berthoud, N. Friederichs, J. R. Severn, M. Linnolahti, Effect of Ligand Structure on Olefin Polymerization by a Metallocene/Borate Catalyst: A Computational Study, *Organometallics* **2015**, *34*, 2415–2421.
- [33] T. Ziegler, A. Rauk, On the Calculation of Bonding Energies by Hartree-Fock-Slater Method. 1. Transition-State Method, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [34] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and β -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV), *Organometallics* **2009**, *28*, 3727–3733.
- [35] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure – Activity Relationships, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [36] W. Kaim, Manifestation of Noninnocent Ligand Behavior, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752–9765.
- [37] E. Morra, E. Giamello, S. V. Doorslaer, G. Antinucci, M. D’Amore, V. Busico, M. Chiesa, Probing the Coordinative Unsaturation and Local Environment of Ti³⁺ Sites in an Activated High-Yield Ziegler-Natta Catalyst, *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.* **2015**, *54*, 4857–4860.
- [38] M. K. Skalli, A. Markovits, C. Minot, A. Belmajdoub, A theoretical investigation of the role of AlR₃ as cocatalyst, *Catal. Lett.* **2001**, *76*, 7–9.
- [39] K. Czaja, M. Białek, Organometallic Vanadium-based Catalysts for Ethylene Polymerization. Study of the Deactivation Process, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 163–166.
- [40] S. G. Bratsch, Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15K, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1–21.
- [41] F. S. Kamounah, S. H. Shawkat, S. R. Salman, Tautomerism in salicylidene benzylamine, *Spectrosc. Lett.* **1992**, *25*, 513–519.
- [42] J. Liu, N. Iwasa, K. Nomura, Synthesis of Al complexes containing phenoxy-imine ligands and their use as the catalyst precursors for efficient living ring-opening polymerisation of ϵ -caprolactone, *Dalton Trans.* **2008**, 3978–3988.
- [43] E. C. Alyea, P. H. Merrell, Terdentate NNN Donor Ligands Derived from 2,6-Diacetylpyridine, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *4*, 535–544.
- [44] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050.
- [45] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850.

- [46] J. Yu, H. Liu, W. Zhang, X. Hao, W.-H. Sun, Access to highly active and thermally stable iron precatalysts using bulky 2-[1-(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl-imino)ethyl]-6-[1-(arylimino)ethyl]pyridine ligands, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3257–3259.
- [47] A. M. Tondreau, C. Milsmann, A. D. Patrick, H. M. Hoyt, E. Lobkovsky, K. Wieghardt, P. J. Chirik, Synthesis and Electronic Structure of Cationic, Neutral, and Anionic Bis(imino)pyridine Iron Alkyl Complexes: Evaluation of Redox Activity in Single-Component Ethylene Polymerization Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15046–15059.
- [48] A. M. Tondreau, S. C. E. Stieber, C. Milsmann, E. Lobkovsky, T. Weyhermüller, S. P. Semproni, P. J. Chirik, Oxidation and Reduction of Bis(imino)pyridine Iron Dinitrogen Complexes: Evidence for Formation of a Chelate Trianion. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 635–646.
- [49] M. A. Ortuño, C. J. Cramer, Multireference Electronic Structures of Fe-Pyridine(diimine) Complexes over Multiple Oxidation States, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 5932–5939.
- [50] N. Rahimi, B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, Balance between Metal and Ligand Reduction in Diiminepyridine Complexes of Ti, *Organometallics* **2017**, *36*, 3189–3198.
- [51] D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, Mechanistic Studies of Pd(II)- α -Diimine-Catalyzed Olefin Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686–6700.
- [52] F. Huang, Q. Xing, T. Liang, Z. Flisak, B. Ye, X. Hu, W. Yang, W.-H. Sun, 2-(1-Aryliminoethyl)-9-arylimino-5,6,7,8-tetrahydrocycloheptapyridyl iron(ii) dichloride: synthesis, characterization, and the highly active and tunable active species in ethylene polymerization, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16818–16829.
- [53] S. Du, Q. Xing, Z. Flisak, E. Yue, Y. Sun, W.-H. Sun, Ethylene polymerization by the thermally unique 1-[2-(bis(4-fluorophenyl)methyl)-4,6-dimethylphenylimino]-2-aryliminoacenaphthylnickel precursors, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12282–12291.
- [54] C. Huang, Y. Zeng, Z. Flisak, Z. Zhao, T. Liang, W.-H. Sun, Tailoring Polymers Through Interplay of Ligands Within Precatalysts: 8-(Nitro/Benzhydryl-Arylimino)-7,7-Dimethyl-5,6-Dihydroquinolylnickel Halides in Ethylene Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2071–2083.
- [55] S. Du, X. Wang, W. Zhang, Z. Flisak, Y. Sun, W.-H. Sun, A practical ethylene polymerization for vinyl-polyethylenes: synthesis, characterization and catalytic behavior of α , α' -bisimino-2,3:5,6-bis(pentamethylene)pyridyliron chlorides, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4188–4197.
- [56] R. Zhang, Z. Wang, Z. Flisak, X. Hao, Q. Liu, W.-H. Sun, Achieving Branched Polyethylene Waxes by Aryliminocycloocta/*b*/Pyridylnickel Precatalysts: Synthesis, Characterization, and Ethylene Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2601–2610.
- [57] S. Wang, W. Zhang, S. Du, S. Asuha, Z. Flisak, W.-H. Sun, Propyl substituted 4-arylimino-1,2,3-trihydroacridylnickel complexes: Their synthesis, characterization and catalytic behavior toward ethylene, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *798*, 408–413.

- [58] W. Zhang, L. Qian, L. He, Y. Qian, J. Wang, Z. Wang, Q. Lin, X. Hao, Z. Flisak, W.-H. Sun, Dinuclear chloroneodymium quinolinylcarboxylates: The molecular structures affected by water and the catalytic behavior toward isoprene polymerization, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *453*, 589–595.
- [59] A. Chrusciel, W. Hreczuch, J. Janik, K. Czaja, K. Dziubek, Z. Flisak, A. Swinarew, Characterization of a Double Metal Cyanide (DMC)-Type Catalyst in the Polyoxypropylation Process: Effects of Catalyst Concentration, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 6636–6646.
- [60] T. Kupka, H. M. Lin, L. Stobiński, C.-H. Chen, W.-J. Liou, R. Wrzalik, Z. Flisak, Experimental and theoretical studies on corals. I. Toward understanding the origin of color in precious red corals from Raman and IR spectroscopies and DFT calculations, *J. Raman. Spectrosc.* **2010**, *41*, 651–658.