

# Catalysts Based on Late Transition Metals (LTM): A Second Generation of Single Site Catalysts in Designing New Diimine Ligands for Olefin Polymerization

Hassan Arabi<sup>1\*</sup> and Nona Ghasemi Hamedani<sup>2</sup>

1. Department of Polymerization Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Iran National Petrochemical Company, Petrochemical Research and Technology Company, P.O. Box: 14358-84711, Tehran, Iran

Received: 17 October 2015, Accepted: 14 February 2016

## Abstract

Ziegler-Natta and metallocene catalysts play an important role in polyolefin industrial production but their intrinsic drawbacks specially in providing new architectures in polymer chains and tolerance against polar functional groups have stimulated a major shift of focus on developing new catalytic systems especially late transition metal (LTM) catalysts. Pd (II)/ Ni(II)- $\alpha$ -diimine complexes are a major group of LTM catalysts. In these systems, any changes in ligand structure or even polymerization parameters dramatically affect the catalyst performance and final properties of polymer. An exciting recent direction in the polyolefin field is the design of new ligands in order to improve the performance of LTM catalysts in the polymerization systems. Herein, the trends in research activities followed by pioneer companies in the field of second generation of single site catalysts and also the specifications of LTM catalysts based on diimine systems and the new designed ligands of this family have been reported.

## Key Words

single site catalysts,  
late transition metal catalysts,  
diimine ligands,  
designing ligand,  
olefin polymerization

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: h.arabi@ippi.ac.ir

# کاتالیزورهای بر پایه فلز واسطه انتهایی (LTM): نسل دوم کاتالیزورهای تک‌موضعی در طراحی لیگاندهای جدید دی‌ایمینی برای پلیمر شدن اولفین‌ها

حسن عربی<sup>۱\*</sup>، نونا قاسمی همدانی<sup>۲</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی پلیمر شدن، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی،

صندوق پستی ۸۴۷۱۱-۱۴۳۵۸

دریافت: ۱۳۹۴/۷/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۲۵

کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و متالوسن نقش مهمی در صنعت پلی‌اولفین ایفا می‌کنند. ولی محدودیت‌های ذاتی این سامانه‌ها، به‌ویژه در زمینه طراحی زنجیرهای پلیمری و پلیمر شدن مونومرهای قطبی، باعث شده است تا توجه زیادی به گسترش سامانه‌های کاتالیزوری جدید، از جمله کاتالیزورهای دارای فلزات واسطه انتهایی (LTM) معطوف شود. سامانه‌های دی‌ایمین با فلز مرکزی نیکل یا پالادیم، دسته مهمی از خانواده کاتالیزورهای LTM را تشکیل می‌دهند. در این سامانه‌ها، تغییر ساختار لیگاند و شرایط پلیمر شدن به‌شدت بر عملکرد کاتالیزور و خواص پلیمر به‌دست آمده اثر می‌گذارد. بنابراین، طراحی لیگاندهای نوین برای بهبود عملکرد کاتالیزور، زمینه پژوهش‌های مهمی در این سامانه‌ها شده است. در این مقاله، به روند پژوهش و توسعه شرکت‌های معتبر در زمینه نسل دوم کاتالیزورهای تک‌موضعی پرداخته می‌شود. سپس، مشخصات و ویژگی‌های سامانه‌های کاتالیزوری با لیگاند دی‌ایمین شرح داده می‌شود. در نهایت، به مهم‌ترین پژوهش‌های انجام شده در زمینه طراحی لیگاندهای جدید در این خانواده اشاره می‌شود.

بسپارش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال ششم، شماره ۲

صفحه ۹۴-۸۲، ۱۳۹۵

ISSN: 2252-0449

## چکیده



حسن عربی



نونا قاسمی همدانی

## واژگان کلیدی

کاتالیزورهای تک‌موضعی،  
کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی،  
لیگاندهای دی‌ایمینی،  
طراحی لیگاند،  
پلیمر شدن اولفین‌ها

## مقدمه

با اینکه کاتالیزورهای زیگلر-ناتا نقش بسیار مؤثری در تولید صنعتی پلی‌اولفین‌ها دارند، اما از محدودیت‌هایی نیز برخوردارند. برای نمونه، ماهیت ناهمگن آن‌ها مانع پژوهش‌های مؤثر روی سازوکار دقیق واکنش‌ها و در نتیجه، طراحی درست کاتالیزورهای جدید می‌شود. افزون بر آن، ماهیت چندموضوعی مراکز فعال، به ورود غیریکنواخت کومونومرها در کوپلیمر شدن منجر می‌شود. در راستای رفع این مشکلات، دسته جدیدی از کاتالیزورها با عنوان کاتالیزورهای تک‌موضوعی (SSC) معرفی شدند [۱]. در این دسته، کنترل دقیق‌تر ریزساختار پلیمر امکان‌پذیر است [۲-۳]. افزون بر این، پلیمرهای به دست آمده از این کاتالیزورها توزیع جرم مولکولی باریکی دارند. کومونومرها نیز به شکل یکنواخت در زنجیر پلیمر قرار می‌گیرند. شایان توجه است، ماهیت همگن و تک‌موضوعی مراکز فعال این سامانه‌ها، بررسی سازوکار عملکرد آن‌ها و در نتیجه، طراحی کاتالیزورهای جدید را آسان می‌سازد.

تقاضا برای کاتالیزورهای متالوسنی، به‌عنوان دسته مهمی از کاتالیزورهای SSC، در طول سال‌های اخیر رشد چشمگیری داشته است. مدارک منتشر شده و روند پژوهشی شرکت‌های مختلف نشان می‌دهد، با وجود اهمیت کاتالیزورهای متالوسنی، پژوهش‌های گسترده‌ای به توسعه سامانه‌های دیگری از کاتالیزورهای فوق، به‌عنوان نسل دوم کاتالیزورهای SSC، معطوف شده است. هدف اصلی از این فعالیت‌ها دست‌یابی به مزایای کاتالیزورهای متالوسنی هم‌زمان با باقی‌ماندن مزیت رقابتی در مقایسه با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا است. در این نسل از کاتالیزورهای SSC، افزون بر معرفی لیگاندهای جدید، تمایل زیادی به استفاده از فلزات واسطه انتهایی گروه چهارم مانند نیکل، پالادیم، آهن، کبالت و روتنیم، به‌عنوان فلز مرکزی سامانه‌های کاتالیزوری وجود دارد. علت این موضوع، دست‌یابی به اکسیژن‌دوستی کمتر و افزایش تحمل کاتالیزور در برابر گروه‌های عاملی قطبی است. افزون بر آن، کاتالیزورهای نسل دوم SSC به‌علت ماهیت اکسیژن‌دوستی، مقاومت خوبی در برابر گروه‌های عاملی از خود نشان می‌دهند. در نتیجه، آن‌ها انتخاب مناسبی برای کوپلیمر کردن اولفین‌ها با مونومرهای قطبی هستند. این دسته از کاتالیزورها با توجه به نوع فلز مرکزی، کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی (late transition metal) یا LTM نامیده می‌شوند [۴]. مزیت اصلی این سامانه‌ها، امکان تهیه پلی‌اتیلن پرشاخه بدون استفاده از کومونومر و نیز تهیه پلی‌اتیلن‌های عامل‌دار است. بنابراین، چون امکان سنتز مؤثر پلیمرهایی با معماری‌های جدید را میسر می‌سازند، توجه ویژه‌ای را در پلیمر شدن اولفین‌ها

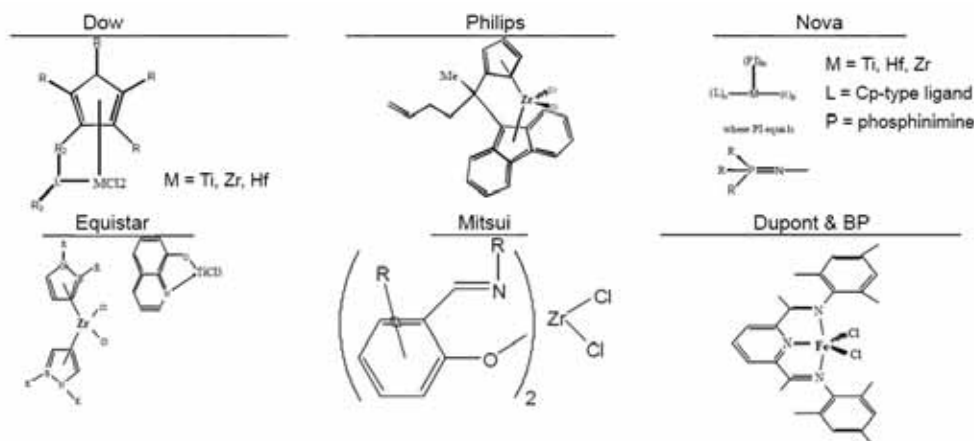
به خود جلب کرده‌اند [۴-۵]. فعال شدن این سامانه‌ها در مجاورت MAO مشابه متالوسن‌ها مستلزم تشکیل کمپلکس‌های کاتیونی آلکیل-فلز و سپس رشد زنجیر پلیمر با سازوکار جانشینی مهاجرتی (migratory insertion) است. ولی این دسته از کاتالیزورها در مقایسه با متالوسن‌ها، به مقادیر بسیار کمتری MAO نیاز دارند. مزیت عمده دیگر آن‌ها به‌ویژه از دیدگاه صنعتی، امکان جایگزینی MAO با سایر ترکیبات است. استفاده از دی‌اتیل آلومینیم کلرید (DEAC) برای فعال‌سازی این دسته از کاتالیزورها به‌ویژه سامانه‌های  $\alpha$ -دی‌ایمین نیکل، گزارش شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد، افزایش فشار، کاهش دما و استفاده از DEAC به تولید مخلوطی از اولیگومرها با متوسط طول زنجیر بلندتر منجر می‌شود. این نتیجه در مقایسه با زمانی به‌دست می‌آید که اولیگومر شدن در فشار کم، دمای زیاد و در مجاورت MAO یا MAO اصلاح شده (MMAO) به‌عنوان کمک‌کاتالیزور اتفاق می‌افتد [۴]. جایگزین کردن MAO با کمک‌کاتالیزورهای آلکیل آلومینیم بدون کلر، مانند تری‌متیل آلومینیم (TMA) و تری‌ایزوبوتیل آلومینیم (TiBAI) نیز گزارش شده است [۵].

افزون بر این، با وجود سرعت زیاد واکنش‌های انتقال هیدروژن  $\beta$  که یکی از مشخصه‌های سامانه‌های LTM است، گزارش‌هایی مبنی بر مشاهده رفتار پلیمر شدن زنده در کاتالیزورهای کاتیونی پالادیم با لیگاند  $\alpha$ -دی‌ایمین و کاتالیزورهای مختلف نیکلی ارائه شده است. در این حالت، در مدت زمان کوتاه پلیمر شدن، پلیمرهای شاخه‌دار با اندیس پراکندگی باریک به‌دست آمده است [۶،۷]. البته به‌تازگی کاتالیزور نیکل با لیگاند  $\alpha$ -کتو- $\beta$ -دی‌ایمین نیز گزارش شده است که در مدت ۶۰ min از شروع پلیمر شدن، رفتار پلیمر شدن زنده را نشان می‌دهد [۸].

نکته مهم دیگر در این سامانه‌ها، تغییر درخورد توجه ریزساختار و خواص نهایی پلیمر با تغییر شرایط پلیمر شدن است. به گونه‌ای که خواص و ریزساختار محصول نهایی در پلیمر شدن اتیلن از HDPE تا LLDPE و حتی EPR تغییر می‌کند.

## نسل دوم کاتالیزورهای پلی‌اولفینی SSC

سامانه‌های کاتالیزوری متنوعی از خانواده متالوسن، شبه‌متالوسن، اصلاح شده زیگلر-ناتا و نیز LTM، با توجه به کاربرد آن‌ها در فرایندهای تجاری، بررسی شده‌اند. شرکت‌های مختلف نیز پژوهش‌هایی را در این زمینه در دست اجرا دارند (شکل ۱) [۹]. از میان انواع کاتالیزورهای در حال توسعه، به چهار دسته توجه بیشتری شده است. این سامانه‌ها و شرکت‌های توسعه‌دهنده هر یک



شکل ۱- ساختار برخی از کاتالیزورهای در دست توسعه توسط شرکت‌های معتبر [۹].

عبارت‌اند از [۹]:

- سامانه‌های نیکل-پالادیم، شرکت DuPont.
  - سامانه‌های آهن-کبالت، شرکت DuPont و BP.
  - سامانه‌های خانواده بورابنزن و کوبونیلنیل شرکت Equistar و
  - سامانه‌های SSC غیرمتالوسنی، شرکت Nova.
- بنابراین، جهت‌گیری پژوهشی شرکت‌های بزرگ نشان می‌دهد، باوجود اهمیت کاتالیزورهای متالوسنی، پژوهش‌ها به سامانه‌های جدیدی معطوف شده است. برای نمونه، با کمک سامانه‌های آهن-کبالت شرکت DuPont می‌توان پلی‌اتیلن بدون شاخه را با بلورینگی زیاد تهیه کرد. این پلیمرها که قابل مقایسه با پلیمرهای به‌دست آمده از کاتالیزورهای متالوسنی هستند، توزیع جرم مولکولی پهن‌تری دارند. این ویژگی، مشکلات فرایندپذیری پلی‌اتیلن را رفع می‌کند. همچنین، این کاتالیزورها پایداری گرمایی زیادتری دارند و فعالیت خود را تا دمای  $90^{\circ}C$  حفظ می‌کنند. در نمونه‌ای دیگر تعدادی از کاتالیزورهای نسل دوم SSC، مانند سامانه‌های در دست توسعه در Equistar می‌توانند به‌جای متیل‌آلومین‌اکسان (MAO) از کمک‌کاتالیزورهای بسیار ارزان‌تر مانند تری‌اتیل‌آلومینیم (TEAL) استفاده کنند. بنابراین، با اینکه کمپلکس‌های متالوسنی فلزات واسطه گروه چهارم، به‌ویژه با لیگاند متیل‌سیکلوپنتادی‌انیل از اهمیت زیادی برخوردارند، اما سامانه‌های جدید SSC را می‌توان جایگزین آن‌ها کرد. در این میان، کاتالیزورهای بیس‌ایمینوپیریدین با فلز مرکزی آهن نزدیک‌ترین فعالیت را به کاتالیزورهای متالوسنی از خود نشان می‌دهند. همچنین، به‌طور معمول ساختار کلی پلیمرهای تولیدی با کاتالیزورهای متالوسن و حتی زیگلر-ناتا خطی است. درحالی‌که کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی‌ایمین با فلز مرکزی نیکل و پالادیم را می‌توان برای تهیه پلی‌اتیلن شاخه‌دار استفاده کرد. امروزه، این

دسته از ساختارهای غیرخطی مانند پرشاخه، حلقوی و درخت‌پار برای کاربردهای زیادی از اهمیت برخوردار شده‌اند [۳]. همان‌طور که مثال‌های گفته شده نشان می‌دهند، در سامانه‌های جدید SSC افزون بر معرفی لیگاندهای جدید، تمایل زیادی به استفاده از فلزات انتهایی گروه چهارم مانند نیکل، پالادیم، آهن، کبالت و روتیم، به‌عنوان فلز مرکزی سامانه‌های کاتالیزوری وجود دارد. علت این موضوع، اکسیژن‌دوستی کمتر و تحمل بیشتر این فلزات در برابر گروه‌های عاملی قطبی است. درحالی‌که کاتالیزورهای فلزات واسطه ابتدایی (early transition metal) یا ETM، شامل کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و متالوسن، با وجود داشتن مزایای متعدد به‌علت خاصیت الکترون‌دوستی فلز مرکزی خود، قابلیت تحمل گروه‌های عاملی قطبی را ندارند. در نتیجه، امکان استفاده از آن‌ها برای کوپلیمر شدن اولفین‌های قطبی و تولید پلیمرهای با ارزش‌تر وجود ندارد. این دسته از کاتالیزورهای SSC، با توجه به نوع فلز مرکزی خود به‌عنوان کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی شناخته می‌شوند. در این دسته از کاتالیزورها، اثر شرایط پلیمر شدن بر عملکرد کاتالیزور در مقایسه با کاتالیزورهای نسل پیشین خود متفاوت است. تعدادی از این تفاوت‌ها عبارت‌اند از [۹]:

- تغییر در دمای پلیمر شدن به تغییرات شدیدی در تعداد شاخه‌های زنجیرهای پلیمر منجر می‌شود. درحالی‌که در کاتالیزورهای متالوسنی و زیگلر-ناتا این تغییرات بسیار اندک بوده و تعداد شاخه تابعی از کومونومرپذیری کاتالیزور است،
- تعداد شاخه به فشار مونومر وابستگی بیشتری دارد،
- وجود کومونومر اثر بسیار اندکی بر تعداد شاخه دارد و
- برخلاف کاتالیزورهای قبلی، نسبت به عوامل انتقال زنجیر، مانند هیدروژن، سیلان و ایزوپروپانول حساس نیستند.

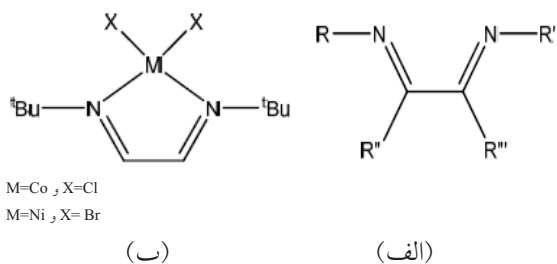
بنابراین، چون این دسته از کاتالیزورها امکان سنتز مؤثر پلیمرهایی با معماری‌های جدید را میسر می‌سازند توجه ویژه‌ای را در پلیمر کردن اولفین‌ها به خود معطوف کرده‌اند. اگرچه ممکن است توسعه و ورود آن‌ها به بازار به زمان زیادی نیاز داشته باشد، اما پژوهش‌های گسترده شرکت‌های معتبری مانند Exxon، DuPont، Eastman و Mitsui که برای حفظ موقعیت خود در بازار کولیم‌های پلی‌اتیلنی تلاش می‌کنند، آینده روشنی را برای این دسته از سامانه‌های کاتالیزوری ترسیم کرده است.

برای مثال شرکت‌های Eastman و DuPont کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی‌ایمین نیکل-پالادیم و نیز کاتالیزورهای بیس‌ایمینوپیریدین آهن-کبالت خود را به ترتیب با نام Versipol و Gavilan معرفی کرده‌اند. آن‌ها روی قابلیت این کاتالیزورها برای کولیم کردن اتیلن و مونومرهای قطبی تمرکز کرده‌اند. بدین ترتیب، شرکت‌های مزبور افزون بر پلی‌اتیلن خطی پرچگالی (HDPE) و پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LLDPE)، به تولید محصولات جدیدی مانند کولیم‌های اتیلن-آکریلیک اسید و اتیلن-وینیل استات موفق شده‌اند. با کاتالیزورهای آهن-کبالت با لیگاندهای سه‌دندانه‌ای بیس‌ایمینوپیریدین می‌توان HDPE تولید کرد. این گروه از کاتالیزورها قابلیت تولید  $\alpha$ -اولفین‌ها را نیز دارند. بر اساس ادعای شرکت DuPont کاتالیزورهای نام‌برده در مقایسه با فناوری‌های  $\alpha$ -اولفین تجاری موجود، مزایایی مانند گزینش‌پذیری بیشتر و شرایط فرایندی بسیار ساده‌تر (دما و فشار کمتر) را دارند. کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی‌ایمین نیکل-پالادیم نیز قابلیت زیادی در تهیه LLDPE دارند. این کاتالیزورها در مجاورت مونومر اتیلن و بدون استفاده از  $\alpha$ -اولفین به‌عنوان کومونومر، می‌توانند پلی‌اتیلن شاخه‌دار تولید کنند [۳].

باتوجه به روند پژوهشی شرکت‌های معتبر و ادعاهای انجام شده مبنی بر نزدیک شدن به مراحل تجاری‌سازی کاتالیزورهای نام‌برده، به‌نظر می‌رسد، کاتالیزورهای متالوسن مانند کاتالیزورهای زیگلر-ناتا شانس در دست داشتن انحصار کاتالیزور را در صنعت پلی‌اولفین برای ۵۰ سال آینده ندارند. علت این موضوع، معرفی و توسعه نسل دوم کاتالیزورهای SSC، از جمله کاتالیزورهای LTM است [۹].

کاتالیزورهای با کی‌لیت دودندانه‌ای  $N_2N$  ( $\alpha$ -دی‌ایمین)

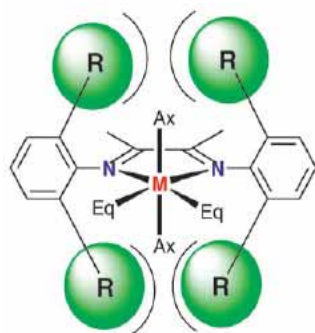
$\alpha$ -دی‌ایمین‌ها که به‌عنوان دی‌آزیدین نیز شناخته می‌شوند، از جمله لیگاندهای دودندانه‌ای نیتروژن با استخلاف‌های دهنده ایمین



شکل ۲- (الف) ساختار کلی  $\alpha$ -دی‌ایمین = 1° alkyl, 2° H, aryl, (ب) ترکیبات فلز-هالید  $\alpha$ -دی‌ایمین با عدد کوئوردینانسی کم [۱۸].

معرفی و توسعه کاتالیزورهای پلیمر شدن LTM

مدت‌ها این تصور وجود داشت که به‌علت سهولت واکنش‌های حذف هیدروژن  $\beta$  و سرعت زیاد واکنش‌های انتقال زنجیر، کاتالیزورهای LTM تنها اولیگومرهای با جرم مولکولی کم تولید می‌کنند. در نتیجه، این کاتالیزورها نقش کم‌رنگی در پلیمر کردن



شکل ۴- مراکز کوئوردینانسی محوری (Ax) و استوایی (Eq) فلز مرکزی در کمپلکس های  $\alpha$ -دی ایمین و برهم کنش های فضایی آنها با استخلاف های ارتو حلقه های آریل [۲۲].

باتوجه به سهولت تغییر در طراحی لیگاندهای  $\alpha$ -دی ایمینی (از دیدگاه فضایی، الکترونی و ساختاری) طیف گسترده ای از این لیگاندها گزارش شده است [۱۶]. بر اساس نتایج به دست آمده تغییر اندکی در لیگاند می تواند اثر به سزایی بر فعالیت کاتالیزور و ریزساختار نهایی پلیمر بگذارد [۲۳-۲۷].

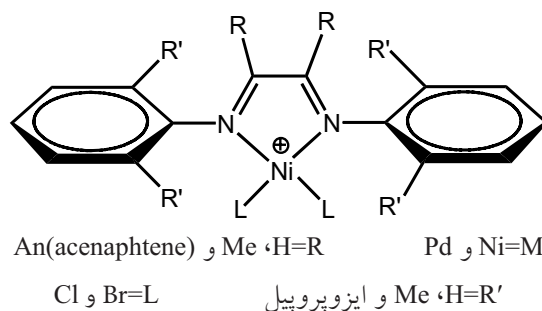
### طراحی لیگاندهای جدید دی ایمینی

#### لیگاندهای $\alpha$ -دی ایمین تر آریل نوع ریگر (Rieger)

پایداری کاتالیزور در شرایط پلیمر شدن مدنظر، از جنبه های مهم در طراحی کاتالیزورهای مناسب است. در فرایندهای تجاری موجود، پلیمر شدن در دماهای بیشتر و در مجاورت مقادیر مشخص از هیدروژن، برای کنترل جرم مولکولی انجام می پذیرد. از معایب کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی ایمین از نوع Brookhart، غیرفعال شدن سریع آنها در مجاورت هیدروژن است [۲۸]. به تازگی، سامانه های کاتالیزوری جدیدی با عنوان  $\alpha$ -دی ایمین با استخلاف های تر آریل معرفی شده اند (شکل ۵) که در برابر هیدروژن پایدارند. اگرچه سازوکار این پایداری مشخص نیست [۲۹]. در این ساختارها، استفاده از گروه های فنیل به جای گروه های آلکیل در موقعیت های ارتو در کاتالیزورهای بیس آریل  $\alpha$ -دی ایمین، نقش اثرگذاری بر ایجاد ممانعت فضایی در موقعیت های محوری و در نتیجه، فعالیت و مقدار شاخه دار شدن پلیمر دارد.

برای نمونه کاتالیزورهای با ساختار ۱ در شکل ۵ در دمای محیط و در مجاورت تری متیل آلومینیم (TMA) فعالیت بسیار زیادی نشان می دهد. از طرفی، وجود هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر برای کاهش جرم مولکولی اثر چشمگیری بر فعالیت و پایداری گرمایی کاتالیزور ندارد [۳۰].

کاتالیزورهای مشابهی با استخلاف های فلئورنیل به جای فنیل

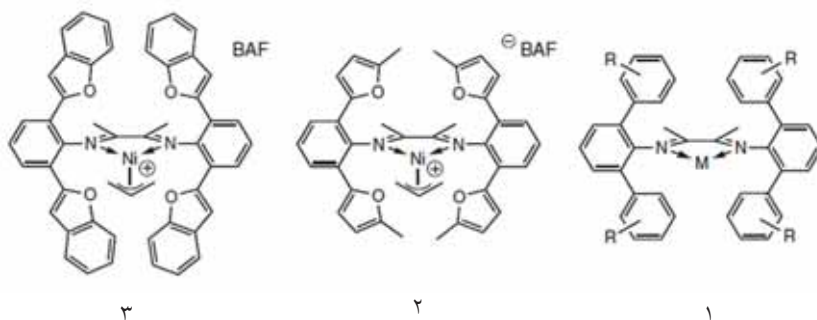


شکل ۳- ساختار کلی کاتالیزورهای خانواده Brookhart: بیس آریل  $\alpha$ -دی ایمین نیکل و پالادیم (II) [۱۴].

هستند که در سال ۱۹۵۱ معرفی شد، شکل ۲-الف [۱۸]. تا پیش از اواسط دهه ۱۹۹۰ میلادی، ساختارهای اندکی (برای نمونه شکل ۲-ب) برای استفاده از لیگاند مزبور، در تهیه کمپلکس های با عدد کوئوردینانسی کمتر از ۶ با فلزات واسطه ردیف اول، ارائه شده بود [۱۹،۲۰].

اما Brookhart و همکاران در سال ۱۹۹۵، با معرفی سامانه های  $\alpha$ -دی ایمین نیکل (II) و پالادیم (II) با استخلاف های حجیم، انقلابی در زمینه کاتالیزورهای LTM و کاربرد آنها در پلیمر شدن اولفین ها ایجاد کردند، شکل ۳ [۱۴].

کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی ایمین نیکل (II) به علت فعالیت زیاد، می توانند با بسیاری از سامانه های کاتالیزوری فلزات واسطه ابتدایی رقابت کنند. کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی ایمین پالادیم (II) نیز با وجود فعالیت کمتر در مقایسه با کاتالیزورهای نیکل (II)، پلیمرهای با ساختار پرشاخه تولید می کنند. افزون بر این، کاتالیزورهای مزبور در کوپلیمر شدن با مونومرهای قطبی، مانند متیل آکریلات فعال اند [۲۱،۲۲]. فعالیت زیاد این کاتالیزورها و قابلیت آنها در تولید پلیمرهایی با جرم مولکولی زیاد به دو نکته کلیدی در طراحی این دسته از کاتالیزورها بازمی گردد. نکته اول، مثبت بودن بار الکترونی و در نتیجه خاصیت الکترون دوستی نیکل و پالادیم (II) به عنوان مراکز فعال است. نکته دوم، استفاده از گروه هایی با استخلاف حجیم در ساختار لیگاند  $\alpha$ -دی ایمین است. بدین ترتیب، موقعیت های محوری فلز مرکزی مسدود می شود. برای نمونه، با استفاده از گروه های بیس آریل در ساختار لیگاند که به شکل تقریباً عمود بر صفحه فلز-دی ایمین جهت گیری می کنند، استخلاف های ارتو گروه های بیس آریل در موقعیت های استوایی فلز مرکزی، ممانعت فضایی ایجاد می کنند (شکل ۴). این گروه های حجیم در کاهش واکنش های انتقال زنجیر نقش اساسی بازی می کنند. جزئیات سازوکار پلیمر شدن با این سامانه ها در بخش های بعدی آمده است [۲۲].



الف:  $\text{Me}_2\text{-}3,3 = \text{R}$  و  $\text{Ni}(\text{acac}) + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 = \text{M}$   
 ب:  $\text{NiBr}_2 = \text{M}$  و  $\text{R} = 4\text{-trifluoroborato}$

شکل ۵- سامانه‌های کاتالیزوری  $\alpha$ -دی‌ایمین با استخلاف ترآریل (BAF): [۵، ۳- بیس (تری‌فلوئورومتیل)‌فنیل]‌سدیم تترابورات) [۲۹].

لیگاند در یک صفحه قرار می‌گیرند. فلز مرکزی نیز با استخلاف‌های آلکیل موجود در لیگاند دی‌ایمین وارد واکنش می‌شود و حدواسط حلقوی نیکل یا پالادیم را تشکیل می‌دهد. این واکنش، که با عنوان واکنش‌های فعال شدن C-H شناخته می‌شود، به غیرفعال شدن کاتالیزور منجر می‌شود [۱۲، ۳۳]. برای رفع این مشکل پیشنهاد شد، از سامانه‌های حلقوی بسته استفاده شود تا گروه‌های محوری را در موقعیت خود پایدار کنند. مبنای این طراحی مشخصات زیر است که به‌طور معمول، همه لیگاندهای مناسب سامانه‌های پلیمرشدن همگن از متالوسن تا LTM آن‌ها را دارند:

- هماهنگی با عدد کوئوردیناسی و هندسه یون فلزی برای تشکیل کمپلکس پایدار با آن،
- فراهم کردن الکترون‌دهندگی کافی به فلز مرکزی،
- ایجاد ممانعت فضایی در فضای میکرونی اطراف فلز مرکزی

نیز معرفی شده‌اند (ساختار ۲ در شکل ۵). این کاتالیزورها به دلیل پایداری گرمایی زیاد خود معروف‌اند. ساختار حجیم‌تر ۳ در شکل ۵ با استخلاف‌های بنزوفلوئورنیل فعالیت بیشتری نسبت به ساختار ۲ نشان می‌دهد. افزون بر آن، در دمای زیاد فعالیت آن همچنان قابل قبول است، جدول ۱ [۳۱، ۳۲].

#### لیگاندهای حلقوی سیکلوفان

همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، نکته کلیدی در طراحی لیگاندهای  $\alpha$ -دی‌ایمین، قابلیت ایجاد ممانعت فضایی در موقعیت‌های محوری نسبت به فلز مرکزی است. اما به علت محدودیت ذاتی سامانه‌های متداول  $\alpha$ -دی‌ایمین، فعالیت کاتالیزور در دماهای زیاد کاهش می‌یابد. این موضوع را می‌توان به انعطاف‌پذیری و چرخش لیگاند حول پیوندهای آریل نیتروژن نسبت داد. در نتیجه آن، فلز مرکزی و

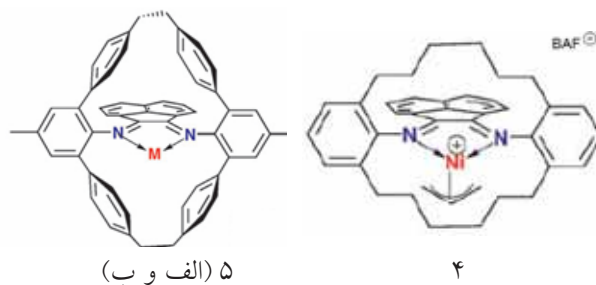
جدول ۱- پلیمرشدن اتیلن با کاتالیزورهای نیکل دارای لیگاند  $\alpha$ -دی‌ایمین از نوع ترآریل.

مرجع	$T_m$ (°C)	$B^{**}$	$M_w/M_n$	$M_n$ (kg mol <sup>-1</sup> )	TOF* (× ۱۰ <sup>-۳</sup> ) (h <sup>-1</sup> )	نوع و نسبت کمک کاتالیزور به نیکل	P	T (°C)	شماره کاتالیزور
۳۰	۱۰۹	۲۱	۱/۸	۲۸۳	۱۴۰	۵۰۰، TMA	۱۰ bar	۶۰	۱-الف
۳۰	۱۲۸	۵	۲/۵	۱۲۱۰	۱۴۹	۵۰۰، TMA	۱۰ bar	۳۰	۱-الف
۳۰	۱۳۰	-	۱/۳	۳۴۶۰	۲۳۵	۵۰۰، MAO	۱۰ bar	۲۵	۱-ب
۳۱	۶۶	۷۰	۲/۳	۲۸	۸/۹	۲۰، $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	۶۰۰ psi	۱۲۰	۲
۳۲	۸۷	۳۷	۲/۷	۲۰	۱۴۵	۲۰، $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	۶۰۰ psi	۱۲۰	۳
۳۲	۱۱۷	۱۴	۳۶/۸	۶۸	۱۵۹	۲۰، $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	۶۰۰ psi	۷۰	۳

\* تعداد مول اتیلنی که در هر ساعت به ازای ۱ مول کاتالیزور در پلیمرشدن وارد می‌شود.

\*\* تعداد کل شاخه‌ها در ۱۰۰۰ کربن که با <sup>13</sup>CNMR اندازه‌گیری شده است.

کاتالیزورهای ۵-الف و ۵-ب در شکل ۶، عملکرد بسیار مناسبی در پلیمر شدن اتیلن نشان دادند [۳۵]. این ساختارها مشابه ساختارهای ترآریل هستند، با این تفاوت که گروه‌های آریل با پلی اتیلن به هم متصل شده‌اند و ساختار سیکلوفان را تشکیل داده‌اند. مطابق جدول ۲، کاتالیزور ۵-الف در مقایسه با کاتالیزورهای ترآریل، پایداری گرمایی بیشتری دارد و ساختارهای پرشاخه‌تری تولید می‌کند [۳۵]. کاتالیزور ۵-ب در شکل ۶ نیز عملکرد بسیار مؤثری در کوپلیمر کردن اتیلن با مونومرهای قطبی مانند آکریلات نشان داد [۳۵].



شکل ۶- سامانه‌های درشت‌حلقه سیکلوفان  $\alpha$ -دی‌ایمین. M در ساختار ۵: (الف)  $\text{NiBr}_2$  و (ب)  $\text{PdMeCl}$  [۳۳، ۳۵].

### لیگاندهای $\alpha$ -دی‌ایمین با خاصیت الکترون‌دهندگی در موقعیت محوری

در این دسته از لیگاندها برای جلوگیری از واکنش‌های انتقال زنجیر، به جای قراردادن گروه‌های حجیم در موقعیت‌های محوری، از مفهوم دیگری برای طراحی لیگاند استفاده شد. این مفهوم بر مبنای سازوکار فعال‌سازی حدواسط‌های سامانه‌های  $\alpha$ -دی‌ایمین قرار دارد.

اصول کلی در طراحی این دسته از لیگاندها، براساس پایدار کردن موقت حدواسط فعال کاتیونی با گروه‌های الکترون‌دهنده است. بدین ترتیب قابلیت انجام واکنش‌های جانبی، مانند انتقال زنجیر کاهش می‌یابد. البته با ورود مونومر بعدی، اتصال لیگاند با فلز قطع می‌شود و واکنش جانشینی بعدی اتفاق می‌افتد، طرح ۱ [۳۶]. در سامانه‌های پیشین، ایجاد ممانعت فضایی در هر دو جهت محوری بالا و پایین فلز مرکزی لازم بود. اما در این سامانه‌ها، وجه پایینی فلز کاملاً آزاد است (شکل ۷). فعال‌سازی کاتالیزور ۶-الف، در مجاورت دی‌متیل آلومینیم کلرید، کاتالیزور بسیار فعالی را ایجاد

برای محافظت از مراکز فعال و ایجاد تنها دو موقعیت سیس در کمپلکس پس از فعال‌سازی، یکی برای ورود مونومر و دیگری برای رشد زنجیر [۳۳]. براساس اصول یاد شده، سامانه‌های درشت‌حلقه سیکلوفان  $\alpha$ -دی‌ایمین معرفی شد (شکل ۶). ساختار صلب این لیگاندها از چرخش آزاد پیوندهای آریل-نیترژن ممانعت می‌کند [۳۴]. استفاده از پل آلیفاتیکی در کاتالیزور حلقوی ۴ در شکل ۶، طبق اصول طراحی مدنظر است. اما، عملکرد بسیار ضعیفی در پلیمر شدن اتیلن نشان می‌دهد. پرتونگاری X ساختار بلور این کمپلکس نشان داد، تعدادی از اتم‌های هیدروژن در پل آلیفاتیکی به فلز مرکزی بسیار نزدیک شده‌اند. این موضوع واکنش‌های فعال شدن C-H را میسر می‌سازد. بنابراین، اگرچه ممانعت فضایی محوری نقش اساسی در کاهش واکنش‌های انتقال زنجیر و افزایش فعالیت کاتالیزور دارد، اما افزایش بیش از حد آن می‌تواند ورود مونومر را با دشواری مواجه کند یا به‌طور کامل مانع از کوئوردینانس شدن آن با فلز مرکزی شود [۳۴].

جدول ۲- پلیمر شدن با کاتالیزورهای حلقوی  $\alpha$ -دی‌ایمین (کاتالیزور ۵-الف در شکل ۶) \* [۳۵].

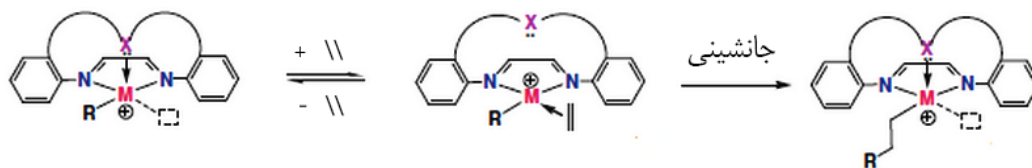
$T_m$ (°C)	B***	$M_w/M_n$	$M_n$ (kg mol <sup>-1</sup> )	TOF* ( $\times 10^{-2}$ ) (h <sup>-1</sup> )	P	T (°C)
-	۷۳	۱/۳۰	۲۸۸	۱۴۳۶	اتیلن، ۲۰۰ psi	۳۰
-	۸۹	۱/۴۳	۶۱۹	۱۳۰۷	اتیلن، ۲۰۰ psi	۷۰
-	۹۶	۱/۶۴	۴۶۲	۱۰۰۷	اتیلن، ۲۰۰ psi	۹۰
بی‌شکل	۱۰۴	۱/۰۶	۱۵۴	۲۲۰۵	پروپیلن، ۱ atm	۳۵
بی‌شکل	۱۰۵	۱/۱۳	۱۳۳	۲۰۳۲	پروپیلن، ۱ atm	۵۰

\* نسبت دی‌متیل آلومینیم کلرید به نیکل برابر ۳۰۰۰ است.

\*\* مقدار پلیمر تولید شده بر حسب گرم به ازای ۱ مول کاتالیزور در ۱ h.

\*\*\* تعداد کل شاخه‌ها در ۱۰۰۰ کربن که با <sup>13</sup>CNMR اندازه‌گیری شده است.

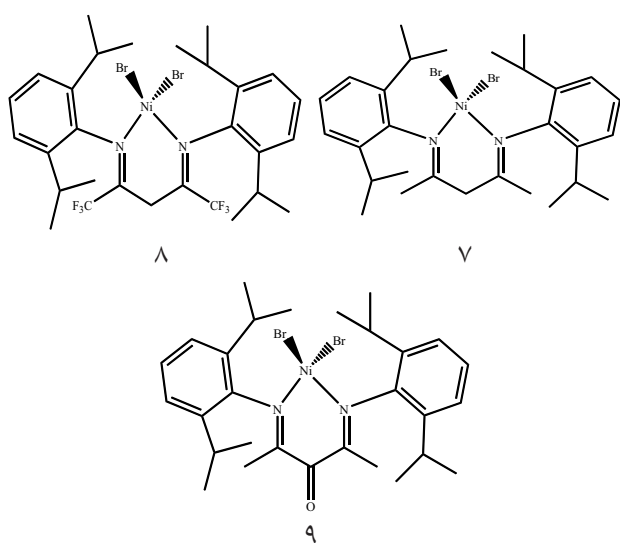




طرح ۱- سازوکار عملکرد لیگاندهای  $\alpha$ -دی‌ایمین با خاصیت الکترون‌دهندگی در موقعیت محوری [۳۶].

پلیمرشدن فراهم شد. اولین گزارش کاربرد این ترکیبات، به‌عنوان لیگاندهای دودندانه‌ای خشتی در کمپلکس‌های نیکلی (ساختار ۷ در شکل ۸) برای پلیمرشدن اتیلن بود که فعالیت اندکی (حدود  $1 \text{ kg/mol}_{Ni} \cdot h \cdot bar$ ) مشاهده شد [۳۸]. در مدت کوتاهی، درجه بیشتری از کنترل فضایی برای شکل آنیونی لیگاندهای یادشده گزارش شد [۳۹]. بدین ترتیب، قابلیت شکل‌های آنیونی آن‌ها برای ایجاد محیط‌های کوئوردینانسی خاص، به‌ویژه در حالت‌های اکسایش و عدد کوئوردینانس شدن کم موجب شد تا به‌عنوان کاتالیزورهای پلیمرشدن کاربرد گسترده‌ای یابند [۱۶،۴۰]. لیگاند آنیونی ساختار ۷ در شکل ۸ بهبود متوسطی در فعالیت (حدود  $18 \text{ kg/mol}_{Ni} \cdot h \cdot bar$ ) نشان می‌دهد [۴۱]. اما با فلئوردار کردن استخلاف‌های لیگاند (ساختار ۸) فعالیت کاتالیزور تا  $38/6 \text{ kg/mol}_{Ni} \cdot h \cdot bar$  افزایش می‌یابد [۴۲].

همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، با توجه به اثر ساختار فضایی و الکترونی لیگاند بر واکنش‌پذیری فلز مرکزی کمپلکس، طراحی لیگاند نکته کلیدی در توسعه سامانه‌های کاتالیزوری جدید است. در بخش‌های قبلی به این نکته اشاره شد، وجود گروه‌های حجیم



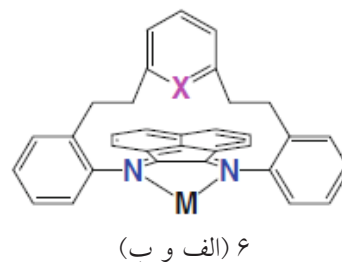
شکل ۸- ساختار چند نمونه از کاتالیزورهای  $\beta$ -دی‌ایمین [۴۴]- [۴۲].

کرد. این کاتالیزور برای پلیمرکردن اتیلن در دمای  $35^\circ\text{C}$  و فشار  $200 \text{ psi}$ ، با TOF برابر با  $6 \times 10^4$  در ساعت عمل کرد ( $\text{kg}_{PE}/\text{mol}_{Ni} \cdot h$ ). بدین ترتیب، پلیمری با جرم مولکولی زیاد ( $1.6/8 \times 10^3 \text{ mol}_{Ni} \cdot h$ ) و ریزساختار خطی (دمای  $M_n = 56/46 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ،  $PDI = 2/2$ ) ذوب بیش از  $130^\circ\text{C}$ ) به‌دست آمد. درحالی‌که کاتالیزور  $\beta$ -۶، گروه الکترون‌دهنده ندارد، در دمای  $35^\circ\text{C}$  و فشار  $200 \text{ psi}$ ، جرم مولکولی بسیار کم ( $M_n = 6/9 \times 10^3 \text{ g/mol}$  و  $PDI = 5/6$ ) ساختاری به‌نسبت خطی (دمای ذوب حدود  $122^\circ\text{C}$ ) تولید می‌کند [۳۶].

#### کاتالیزورهای با کی‌لیت $\beta$ -دی‌ایمین و $\beta$ -تری‌ایمین

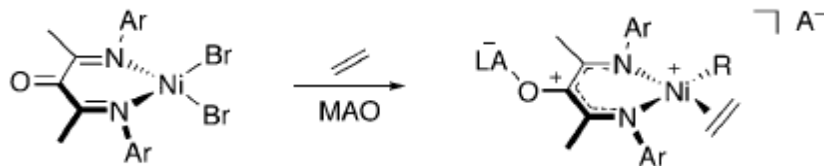
ترکیبات  $\beta$ -ایمینوایمین از جمله لیگاندهای دودندانه‌ای نیتروژن با استخلاف‌های دهنده ایمین هستند که در سال ۱۹۶۸ معرفی شدند. این ترکیبات از راه ترکیب آنیونی خود که پس از توتومری شدن به  $\beta$ -دی‌ایمین تبدیل می‌شوند، در کوئوردینانس شدن وارد می‌شوند [۳۷].

ماهیت تک‌آنیونی این گروه‌ها که لیگاندهای  $\beta$ -دی‌کتیمینات نامیده می‌شوند، همراه با قابلیت زیاد گونه‌های خشتی این گروه برای کوئوردینانس شدن موجب شد، سنتز این دسته از لیگاندها و ترکیبات آن‌ها در شیمی از اهمیت زیادی برخوردار شود. اما، زمانی توجه اصلی به این لیگاندها معطوف شد که با ایجاد ممانعت فضایی لازم در ساختار لیگاند، امکان استفاده از آن‌ها در



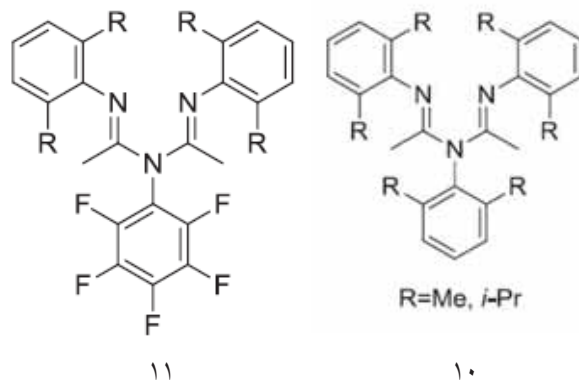
۶ (الف و ب)

شکل ۷- ساختار کلی لیگاندهای  $\alpha$ -دی‌ایمین با خاصیت الکترون‌دهندگی در موقعیت محوری: (الف)  $X = N$  و  $M = NiBr_2$  و (ب)  $M = NiBr_2$  و  $X = CH$  [۳۶].



طرح ۲- سازوکار پیشنهادی برای تشکیل مرکز فعال: R = گروه آلکیل و Ar = ۲،۶-دی‌ایزوپروپیل فنیل است [۴۴].

معرفی شده‌اند، کمپلکس‌های نیکل با لیگاند N-ایمیدویل آمیدین (N-imido yl amidine) است (ساختار ۱۰ در شکل ۹). در این سامانه‌ها نیز فعالیت کاتالیزور به شدت تابع آثار الکترونی لیگاند است. برای نمونه، وجود استخلاف‌های الکترون کشنده فلوئور (لیگاند ۱۱) به کاهش چگالی بار فلز مرکزی منجر می‌شود. در نتیجه فعالیت کاتالیزور آن، در مقایسه با کاتالیزور لیگاند ۱۰ افزایش می‌یابد. برای پلیمرشدن در مدت ۳۰ min در دمای ۶۰°C، فشار ۴ bar و نسبت Ni به Al برابر با ۲۰۰۰، فعالیت کاتالیزورهای به دست آمده از لیگاندهای ۱۰ و ۱۱ در شکل ۹، به ترتیب ۱۷ kg/molNi.h.bar و ۱۱۷ kg/molNi.h.bar گزارش شده است [۴۵]. دسته جدیدی از خانواده لیگاندهای اشاره شده با عنوان  $\beta$ -تری‌کتیمین نیز معرفی شده‌اند (شکل ۱۰). استفاده از این لیگاندها به عنوان لیگاندهای خنثی و سه‌دندانه‌ای برای تهیه کمپلکس با  $M(CO)_3$  گزارش شده است. در این فرمول، M می‌تواند Cr، Mo یا W باشد [۴۶، ۴۷]. این دسته از لیگاندها، با توجه به سهولت تغییر استخلاف‌های موجود روی حلقه‌های آریل، کاربرد گسترده‌ای در شیمی کوئوردینانسی دارند. به تازگی، استفاده از این کمپلکس‌ها در پلیمرشدن اتیلن نیز گزارش شده است [۴۸].

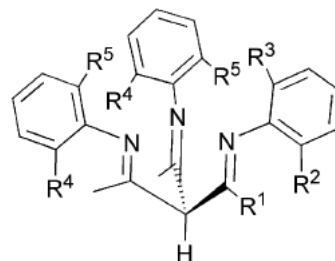


شکل ۹- ساختار لیگاندهای N-ایمیدویل آمیدین [۴۵].

محوری در اطراف فلز مرکزی، برای دستیابی به پلیمرهای با فعالیت و جرم مولکولی زیاد اهمیت دارد. اما به تازگی گزارش شده است، بدون تغییر در ساختار فضایی و تنها با بهبود خواص الکترونی فلز مرکزی، می‌توان به پلیمرهای با فعالیت و جرم مولکولی زیاد دست یافت. این کار از راه گروه‌های عاملی کوچک موجود در ساختار لیگاند انجام می‌شود که دور از فلز مرکزی قرار دارند. وجود گروه کربونیل در ساختار لیگاند (ساختار ۹ در شکل ۸) موجب می‌شود، فعالیت کاتالیزور در مقایسه با کاتالیزور  $\beta$ -دی‌ایمین (ساختار ۷) در شرایط یکسان پلیمرشدن اتیلن، حدود دو برابر افزایش یابد. مطابق طرح ۲ علت این افزایش فعالیت، اتصال یک اسید لوئیس به گروه کربونیل و در نتیجه، القای بار مثبت جزئی و کاهش چگالی الکترونی اطراف فلز مرکزی است [۴۳، ۴۴]. زیرمجموعه دیگری از کمپلکس‌های  $\beta$ -دی‌ایمین که به تازگی

### نتیجه‌گیری

فراوانی و قیمت کم مونومرهای اولفینی در صنعت پتروشیمی باعث شده است تا جذابیت فراوانی برای تبدیل مونومرهای ساده به مواد پلیمری دارای ارزش افزوده ایجاد شود. شرکت‌های معتبر برای دستیابی به این هدف، پژوهش و توسعه مداوم را با هدف معرفی سامانه‌های جدید کاتالیزوری در دست انجام دارند. رئوس این اهداف بر وارد کردن گروه‌های عاملی قطبی در زنجیر پلیمر و کنترل معماری زنجیرها تمرکز یافته است. در این راستا با معرفی سامانه‌های LTM، تحولی در گسترش سامانه‌های کاتالیزوری اتفاق افتاده است. در طول دهه گذشته، کمپلکس‌های فلزی متنوعی از این



شکل ۱۰- ساختار کلی لیگاندهای  $\beta$ -تری‌ایمین [۴۶، ۴۷].

ساختارهای ترآریل، حلقوی سیکلوفان و نیز ساختارهای دارای خاصیت الکترون‌دهندگی در موقعیت محوری منجر شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، با تغییر نظام‌دار ساختار لیگاند امکان بهبود عملکرد سامانه‌های کاتالیزوری LTM در پلیمرشدن اولفین‌ها وجود دارد. این موضوع بیانگر یکی از مزایای اصلی این سامانه‌ها در مقایسه با کاتالیزورهای نسل‌های پیشین است.

## مراجع

- Kaminsky W., The Discovery of Metallocene Catalysts and Their Present State of the Art, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3911-3921, 2004.
- Alt H.G. and Koppl A., Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization, *Chem. Rev.*, **100**, 1205-1222, 2000.
- Guan Z., Control of Polymer Topology Through Late-Transition-Metal Catalysis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3680-3692, 2003.
- Svejda S.A. and Brookhart M., Ethylene Oligomerization and Propylene Dimerization Using Cationic ( $\alpha$ -diimine) Nickel(II) Catalysts, *Organometallics*, **18**, 65-74, 1999.
- Simon L.C., Mauler R.S., and De Souza R.F., Effect of the Alkylaluminum Cocatalyst on Ethylene Polymerization by a Nickel-Diimine Complex, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4656-4666, 1999.
- Gottfried A.C. and Brookhart M., Living and Block Copolymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins Using Palladium(II)- $\alpha$ -Diimine Catalysts, *Macromolecules*, **36**, 3085-3100, 2003.
- Killian C.M., Tempel D.J., Johnson L.K., and Brookhart M., Living Polymerization of  $\alpha$ -Olefins Using Ni(II)- $\alpha$ -Diimine Catalysts. Synthesis of New Block Polymers Based on  $\alpha$ -Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664-11665, 1996.
- Azoulay J.D., Rojas R.S., Serrano A.V., Ohtaki H., Galland G.B., Wu G., and Bazan G.C., Nickel  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -Diimine Initiators for Olefin Polymerization, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 1089-1092, 2009.
- <http://www.catalystgrp.com/php/tcgr.php>.
- Nugent W.A. and Hobbs F.W. (Jr.), A Regiospecific, Convergent Route to 2,3-Disubstituted Cyclopentanones, *J. Org. Chem.*, **48**, 5364-5366, 1983.
- McKinney R.J. and Colton M.C., Homogeneous Ruthenium-Catalyzed Acrylate Dimerization. Isolation, Characterization and Crystal Structure of the Catalytic Precursor Bis(dimethyl muconate) (trimethyl phosphite) Ruthenium(0), *Organometallics*, **5**, 1080-1085, 1986.
- Brookhart M. and Sabo-Etienne S., Catalytic Tail-to-Tail Dimerization of Methyl Acrylate Using Rhodium(III) Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2777-2779, 1991.
- Gibson V.C. and Spitzmesser S.K., Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis, *Chem. Rev.*, **103**, 283-316, 2003.
- Johnson L.K., Killian C.M., and Brookhart M., New Pd(II) and Ni(II) Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414-6415, 1995.
- Small B.L., Brookhart M., and Bennett A.M.A., Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049-4050, 1998.
- Ittel S.D., Johnson L.K., and Brookhart M., Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization, *Chem. Rev.*, **100**, 1169-1204, 2000.
- Nakamura A., Ito S., and Nozaki K., Coordination-Insertion Copolymerization of Fundamental Polar Monomers, *Chem. Rev.*, **109**, 5215-5244, 2009.
- Bähr G., Über Schwermetallkomplexe Bifunktioneller SCHIFFscher Basen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **267**, 137-160, 1951.
- Nikolov G. and Atanasov M., Electronic Spectra of Planar bis-Acetylacetonato Copper(II) Complexes, *Inorg. Chim. Acta*, **72**, 95-101, 1983.
- Jameson G.B., Oswald H.R., and Beer H.R., Highly Active

- Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1669-1675, 1984.
21. Dai S., Sui X., and Chen C., Highly Robust Palladium(II)  $\alpha$ -Diimine Catalysts for Slow-Chain-Walking Polymerization of Ethylene and Copolymerization with Methyl Acrylate, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 9948-9953, 2015.
  22. Johnson L.K., Mecking S., and Brookhart M., Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267-268, 1996.
  23. Gates D.P., Svejda S.A., Onate E., Killian C.M., Johnson L.K., White P.S., and Brookhart M., Synthesis of Branched Polyethylene Using ( $\alpha$ -diimine) Nickel(II) Catalysts: Influence of Temperature, Ethylene Pressure, and Ligand Structure on Polymer Properties, *Macromolecules*, **33**, 2320-2334, 2000.
  24. Camacho D.H. and Guan Z., Designing Late-Transition Metal Catalysts for Olefin Insertion Polymerization and Copolymerization, *Chem. Commun.*, **14**, 7879-7893, 2010.
  25. Popeney C. and Guan Z., Ligand Electronic Effects on Late Transition Metal Polymerization Catalysts, *Organometallics*, **24**, 1145-1155, 2005.
  26. Yuan J., Wang X., Mei T., Liu Y., Miao C. and Xie X., An  $\alpha$ -Diimine-Nickel(II) Catalyst Bearing an Electron-Withdrawing Substituent for Olefin Polymerization, *Transition Met. Chem.*, **36**, 433-439, 2011.
  27. Popeney C.S. and Guan Z., Effect of Ligand Electronics on the Stability and Chain Transfer Rates of Substituted Pd(II)  $\alpha$ -Diimine Catalysts, *Macromolecules*, **43**, 4091-4097, 2010.
  28. Rochefort Neto O.I., Mauler R.S., and De Souza R.F., Influence of Hydrogen on the Polymerization of Ethylene with Nickel- $\alpha$ -Diimine Catalyst, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3432-3436, 2001.
  29. Schmid M., Eberhardt R., Klinga M., Leskela M., and Rieger B., New C<sub>2v</sub> and Chiral C<sub>2</sub>-Symmetric Olefin Polymerization Catalysts based on Nickel(II) and Palladium(II) Diimine Complexes Bearing 2,6-Diphenyl Aniline Moieties: Synthesis, Structural Characterization, and First Insight into Polymerization Properties, *Organometallics*, **20**, 2321-2330, 2001.
  30. Held A., Bauers F.M., and Mecking S., Coordination Polymerization of Ethylene in Water by Pd(II) and Ni(II) Catalysts, *Chem. Commun.*, **4**, 301-302, 2000.
  31. Gottker-Schnetmann I., Korthals B., and Mecking S., Water-Soluble Salicylaldiminato Ni(II)-Methyl Complexes: Enhanced Dissociative Activation for Ethylene Polymerization with Unprecedented Nanoparticle Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7708-7709, 2006.
  32. Yu S.M., Berkefeld A., Gottker-Schnetmann I., Muller G., and Mecking S., Synthesis of Aqueous Polyethylene Dispersions with Electron-Deficient Neutral Nickel(II) Catalysts with Enolatoimine Ligands, *Macromolecules*, **40**, 421-428, 2007.
  33. Camacho D.H., Salo E.V., Ziller J.W., and Guan Z., Cyclophane-Based Highly Active Late-Transition-Metal Catalysts for Ethylene Polymerization, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1821-1825, 2004.
  34. Camacho D.H., Salo E.V., Guan Z., and Ziller J.W., Organometallics, Nickel(II) and Palladium(II) Complexes with an Alkane-Bridged Macrocyclic Ligand: Synthesis, Characterization, and Polymerization Tests, *Organometallics*, **24**, 4933-4939, 2005.
  35. Berkefeld A. and Mecking S., Mechanistic Studies of Catalytic Polyethylene Chain Growth in the Presence of Water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6044-6046, 2006.
  36. Leung D.H., Ziller J.W., and Guan Z., Axial Donating Ligands: A New Strategy for Late Transition Metal Olefin Polymerization Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7538-7539, 2008.
  37. Parks J.E. and Holm R.H., The Synthesis, Solution Stereochemistry, and Electron Delocalization Properties of Bis-( $\beta$ -Iminoamino) Nickel(II) Complexes, *Inorg. Chem.*, **7**, 1408-1416, 1968.
  38. Feldman J., McLain S.J., Parthasarathy A., Marshall W.J., Calabrese J.C., and Arthur S.D., Electrophilic Metal Precursors and a  $\beta$ -diimine Ligand for Nickel(II) and Palladium(II)-Catalyzed Ethylene Polymerization, *Organometallics*, **16**, 1514-1516, 1997.
  39. Clegg W., Cope E.K., Edwards A.J., and Mair F.S., Structural Characterization of [(2,6-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-NC(Me)C(H)C(Me)N(2,6-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)K.PhCH<sub>3</sub>]: A Heavy Alkali Metal Diazapentadienyl Complex, *Inorg. Chem.*, **37**, 2317-2319, 1998.
  40. Bourget-Merle L., Lappert M.F., and Severn J.R., The Chemistry of  $\beta$ -Diketiminato Metal Complexes, *Chem. Rev.*, **102**, 3031-3066, 2002.
  41. Zhang J., Ke Z., Bao F., Long J., Gao H., Zhu F., and Wu Q., Ethylene Polymerization and Oligomerization Catalyzed by Bulky  $\beta$ -Diketiminato Ni(II) and  $\beta$ -diimine Ni(II) Complexes/Methylaluminumoxane Systems, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **249**, 31-39, 2006.

42. Li Y., Wang L., Gao H., Zhu F., and Wu Q., Expanding the Scope of Solvent-Free Synthesis: Entrapment of Thermally Unstable Species, *Appl. Organomet. Chem.*, **20**, 436–445, 2006.
43. Azoulay J.D., Rojas R.S., Serrano A.V., Ohtaki H., Galland G.B., Wu G., and Bazan G.C., Nickel  $\alpha$ -keto- $\beta$ -diimine Initiators for Olefin Polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1089–1092, 2009.
44. Azoulay J.D., Koretz Z.A., Wu G., Bazan G.C., Well Defined Cationic Methallyl  $\alpha$ -keto- $\beta$ -Diimine Complexes of Nickel, *Angew Chem. Int. Ed.*, **49**, 7890–7894, 2010.
45. Peoples B.C., De la Vega G., Valdebenito C., Quijada R., Ibañez A., Valderrama M., and Rojas R., Nickel Pre-Catalysts Bearing [(N)-imidoylamidine] Ligands; Influence of the Presence of Pyridine and Pentafluorophenyl Groups in Ligand Backbone on the Reactivity in Ethylene Polymerizations, *J. Organomet. Chem.*, **700**, 147-153, 2012.
46. Barnes D., Brown G.L., Brownhill M., German I., Herbert C.J., Jolleys A., Kennedy A.R., Liu B., McBride K., Mair F.S., Pritchard R.G., Sanders A., and Warren J.E., A New, Flexible N,N,N-tripodal Facially Capping Ligand System: Synthesis and Structural Characterization of  $\beta$ -triketimines and Their  $M(\text{CO})_3$  Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **9**, 1219–1233, 2009.
47. Jolleys A., *The Synthesis and Coordination Chemistry of Bulky b-Triketimines and Application of Their Nickel(II) Derivatives as Ethylene Polymerization Catalysts*, Ph.D. Thesis, University of Manchester, December 2010.
48. Ghasemi N., Arabi H., Zohuri G.H., Mair F.S., and Jolleys A., Synthesis and Structural Characterization of a Nickel(II) Precatalyst Bearing a  $\beta$ -triketimine Ligand and Study of its Ethylene Polymerization Performance Using Response Surface Methods, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 5120-5132, 2013.