

Polymerization  
Quarterly, 2016  
Volume 6, Number 4  
Pages 103-112  
ISSN: 2252-0449

# Early and Late Transition Metal Catalysts for Olefin Polymerization

Saeid Ahmadjo

Department of Catalyst, Iran Polymer and Petrochemical Institute,  
P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 6 February 2016, Accepted: 5 June 2016

## Abstract

Recent scientific developments on catalysts used in olefin polymerizations can be regarded as a good sign of successful applications of organometallic chemistry in homogenous polymerization. Early and late transition metal catalysts (LTM) are a new groups of coordination polymerizations catalysts which were discovered in 1998. The LTM catalysts are based on late metals of group IV of transition metal including Fe, Ni, Co, and etc. At the same time, another category of early transition metal catalysts based on phenoxy ligand was discovered by Fujita and his colleagues in Mitsui for olefin polymerization. The major disadvantage of this type of catalytic systems is their higher rate of chain transfer reactions when compared with Ziegler-Natta and metallocene catalysts; therefore these catalysts may produce oligomers. However, due to a special isomerization reaction, called chain walking, these catalysts have some interesting features for application in polymer technology. One of the interesting properties of LTM catalysts is their ability of using polar monomer in olefin polymerization.

## Key Words

catalyst,  
early and late transition metal,  
diimine ligand,  
phenoxy-imine ligand,  
oxygen phosphorus chelate

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

# کاتالیزورهای فلزات واسطه ابتدایی و انتهای جدول تناوبی برای پلیمر شدن اولفین‌ها

سعید احمدجو

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه کاتالیست، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۱۶

پیشرفت علمی و فنی در زمینه کاتالیزورها به منظور پلیمر شدن اولفین‌ها، نمونه کاملی از موفقیت کاربرد شیمی آلی فلزی در کاتالیزورهای همگن بود. کاتالیزورهای واسطه ابتدایی و انتهای جدول تناوبی دسته جدیدی از کاتالیزورهای پلیمر شدن کوئوردینانسی هستند که در اوایل سال ۱۹۹۸ کشف شدند. کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهای بر پایه فلزات واسطه پس از گروه ۴ شامل آهن، نیکل و کبالت قرار دارند. در همان سال‌ها Fujita و همکاران در شرکت Mitsui، کاتالیزورهای فلزات واسطه ابتدایی را برای پلیمر شدن اولفین‌ها کشف کردند که بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین قرار داشتند. نقطه ضعف عمده سامانه‌های کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهای، سرعت زیاد واکنش‌های انتقال زنجیر در مقایسه با کاتالیزورهای زیگلر ناتا و متالوسن است. بدین سبب، گاهی این کاتالیزورها اولیگومر تولید می‌کنند. از طرفی، با به‌کاربردن این کاتالیزورها، امکان انجام نوعی واکنش ایزومر شدن با نام قدم‌زدن زنجیر وجود دارد. از کاربردهای جالب کاتالیزورهای فلزات واسطه ابتدایی و انتهای امکان‌پذیر ساختن استفاده از مونومرهای قطبی در پلیمر شدن اولفین‌ها با کمک آن‌هاست.

بسیار ش  
فصلنامه علمی-ترویجی  
سال ششم، شماره ۴  
صفحه ۱۱۲-۱۰۳، ۱۳۹۵  
ISSN: 2252-0449

## چکیده



سعید احمدجو

## واژگان کلیدی

کاتالیزور،  
فلزات واسطه ابتدایی و انتهای،  
لیگاند دی‌ایمین،  
لیگاند فنوکسی-ایمین،  
کی‌لیت فسفر و اکسیژن

مقدمه

دسته جدیدی از کاتالیزورها، با نام کاتالیزورهای فلزات واسطه وجود دارند که معمولاً برای پلیمرشدن اولفین‌ها استفاده می‌شوند. این کاتالیزورها به دو گروه کلی کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی (late transition metal, LTM) و کاتالیزورهای فلزات واسطه ابتدایی (early transition metal, ETM) دسته‌بندی می‌شوند.

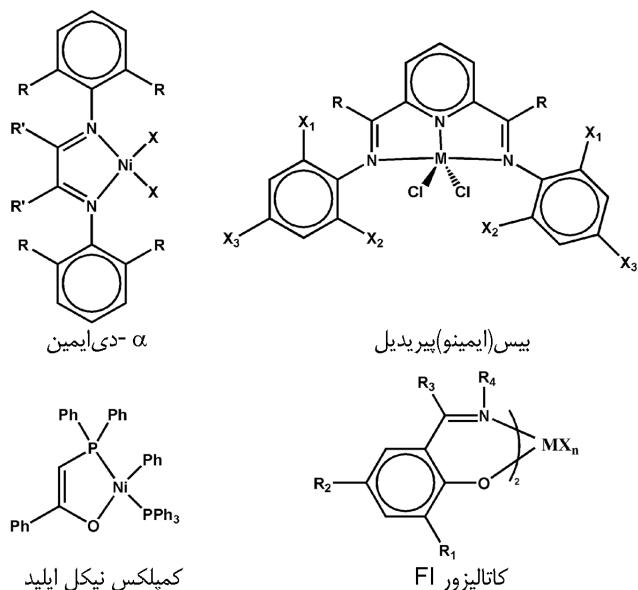
دسته اول یا LTMها [۳-۱]، شامل کاتالیزورهای بر پایه آهن، کبالت، نیکل، پلاتین، پالادیم و روتنیم هستند. Brookhart اولین دسته از این کاتالیزورها را با لیگاند دی‌ایمین معرفی کرد (شکل ۱) [۷-۲]. این کاتالیزورها پلیمرهای پرشاخه را با کمک سازوکار ایزومرشدن خاص تولید می‌کنند. هم‌زمان با این پژوهشگر، Gibson و همکاران دومین کشف بزرگ را در زمینه کاتالیزورهای واسطه انتهایی برای پلیمرشدن اولفین‌ها ارائه دادند که به لیگاندهای برپایه بیس‌ایمینوپیریدیل با فلز آهن اختصاص داشت. این کاتالیزورها از قابلیت پلیمرشدن اتیلن برخوردار بودند [۹، ۸]. کاتالیزورهای جدید، بسته به نوع لیگاند به کار رفته در آنها، اغلب پلی‌اتیلن‌های بسیارخطی پرچگالی تولید می‌کردند. وزن مولکولی پلیمرهای به دست آمده از این کاتالیزورها به شدت به وجود لیگاندهای با حجم فضایی متفاوت در حلقه‌های ایمینوآریل بستگی داشت. دسته آخر از کاتالیزورهای LTM، کاتالیزورهای با لیگاند دارای کی‌لیت‌های فسفر و اکسیژن بر پایه فلز نیکل بودند که با نام کاتالیزورهای SHOP (sell-higher-olefins-process) تجاری شده‌اند.

در سال ۱۹۹۸، Fujita از شرکت Mitsui به معرفی دسته جدیدی از کاتالیزورهای بسیارفعال با نام کاتالیزورهای واسطه ابتدایی با لیگاندهای حجیم فنوکسی-ایمین، اقدام کرد [۱۲-۱۰]. این دسته از کاتالیزورها با برخورداری از ساختار بسیار جالب، پلیمرهای با خواص درخور توجه تولید می‌کنند و قابلیت انجام پلیمرشدن زنده را نیز دارند [۱۵-۱۳].

کاتالیزورهای LTM نیکل بر پایه لیگاند بیس ایمین

همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، کاتالیزورهای LTM در ساختار خود دارای لیگاندهای حجیم عموماً از نوع دی‌ایمین هستند (شکل ۱-الف). معمولاً این کاتالیزورها بر پایه فلز نیکل، پالادیم یا پلاتین ساخته می‌شوند. تنوع گروه استخلافی موقعیت R نقش بسیار مهمی در واکنش پلیمرشدن ایفا می‌کند. بدین معنی که قرارگرفتن گروه‌های کم‌حجم، مانند هیدروژن، متیل یا اتیل، در موقعیت R می‌تواند به تولید اولیگومر منجر شود. از سویی، استخلاف‌های بسیار حجیم مانند ایزوپروپیل، ترشیوبوتیل و آریل در R، تولید

پلیمرهای با وزن‌های مولکولی بیشتر را امکان‌پذیر می‌سازد [۱۶، ۵]. کاتالیزورهای LTM در مقایسه با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و متالوسن از اکسیژن‌دوستی کمتری برخوردارند و می‌توانند با ترکیبات دارای زوج الکترون واکنش دهند. درحالی که ترکیبات دارای زوج الکترون معمولاً به‌عنوان سم برای دو گروه کاتالیزور مزبور، محسوب می‌شوند. بنابراین، کوپلیمرشدن اتیلن با مونومرهای قطبی مانند آکریلات، وینیل استات و کربن مونوکسید در مجاورت کاتالیزورهای LTM امکان‌پذیر است [۱۷، ۵، ۳]. این کاتالیزورها پایداری مناسبی در برابر مونومرهای دارای گروه‌های قطبی نشان می‌دهند [۱۸، ۴]. افزودن اولفین‌های دارای عامل قطبی می‌تواند به‌طور گسترده خواص پلاستیک‌های پلی‌اولفینی را تغییر دهد. واردشدن ۲۰-۵٪ از کومونومرهای قطبی، مانند متیل آکریلات، آکریلیک اسید یا آکریلونیتریل، در زنجیر پلی‌اتیلن می‌تواند خواص پلیمر را همچون چسبندگی، ترشدگی و سختی بهبود بخشد. مقایسه واکنش‌پذیری این دسته از کاتالیزورها با واکنش‌پذیرترین کاتالیزورهای نوع متالوسن انجام‌پذیر است [۱۷، ۵، ۲]. البته، این موضوع هنگامی رخ می‌دهد که از کمک‌کاتالیزور متیل آلومین‌اکسان (MAO) استفاده شود. از جمله نکات جالب این نسل جدید از کاتالیزورها می‌توان به فرایند ایزومرشدن زنجیر اشاره کرد که ممکن است در جریان فرایند پلیمرشدن رخ دهد. از سوی دیگر، این کاتالیزورها قابلیت تولید پلی‌اتیلن‌های با زنجیرهای شاخه‌دار را دارند. این کاتالیزورها پلیمرهای شاخه‌دار با خواص متفاوت را، بسته به شرایط واکنش پلیمرشدن و نوع کاتالیزور مصرفی



شکل ۱- ساختار کلی کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی جدول تناوبی [۵، ۲].

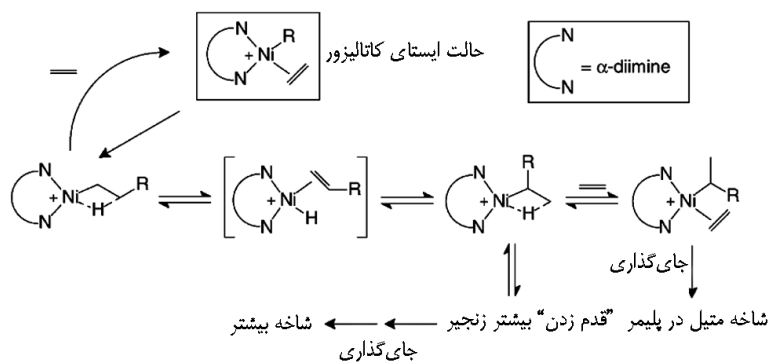
پلی اتیلن‌های شاخه‌دار در تولید مواد پلاستیکی به کار می‌روند که به تازگی در صنعت توجه زیادی به آن‌ها شده است. به سبب آنکه، شاخه‌های بلند زنجیر یا کوتاه زنجیر در پلی اتیلن خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، استحکام ضربه‌ای و انعطاف‌پذیری آن را افزایش می‌دهند، پلی اتیلن‌های شاخه‌دار نسبت به پلی اتیلن‌های شکنده و پرچگالی از مزیت‌های زیادی برخوردارند [۲۴-۲۱].

تشکیل ریزساختارهای شاخه‌دار از مونومر اتیلن به‌عنوان تنها خوراک مصرفی، مهم‌ترین تمایز کاتالیزورهای Pd و Ni دارای لیگاند  $\alpha$ -دی‌ایمین با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و متالوسن است. در کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی، ماهیت ذاتی فلز مرکزی و لیگاند متصل به آن، مستعد انجام واکنش‌های قدم‌زدن زنجیر است. می‌توان گفت، این سازوکار به‌طور اساسی در ریزساختار و توپولوژی پلیمر اثرگذار است. سازوکار قدم‌زدن زنجیر در سامانه‌های Ni در مقایسه با سامانه‌های Pd از ارجحیت کمتری برخوردار است. در نتیجه، این کاتالیزورها پلیمرهایی در محدوده کم‌چگالی تا میان‌چگالی از زنجیرهای جانبی کوتاه، به‌ویژه گروه‌های متیل، تولید می‌کنند. ساختار این دسته از لیگاندها نیز

طی واکنش قدم‌زدن زنجیر (chain walking) ایجاد می‌کنند. بدین منظور، ابتدا حذف  $\beta$ -هیدرید اتفاق می‌افتد و در نتیجه پیوند-کمپلکس تشکیل می‌شود. پس از آن جای‌گیری مهاجرتی (migratory insertion) اتفاق می‌افتد و شاخه‌ای روی زنجیر در حال رشد تشکیل می‌شود. پس از آن، دوباره عمل انتشار ادامه می‌یابد و موجب افزایش طول زنجیر می‌شود. تعداد دفعات ایزومر شدن، که به‌طور مستقیم یکی پس از دیگری اتفاق می‌افتد، ماهیت شاخه‌های ایجاد شده در محدوده متیل تا هگزیل یا شاخه‌های بزرگ‌تر را معین می‌کنند (شکل ۲) [۱۹،۲۰].

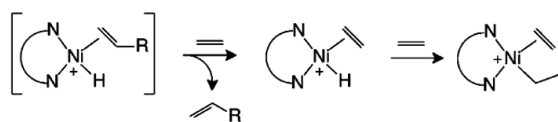
خواص پلی اتیلن‌های تولید شده به‌وسیله کاتالیزورهای LTM بسیار متنوع است و از پلیمرهای شاخه‌دار کاملاً بی‌شکل تا مواد خطی بلوری را دربر می‌گیرد. این خواص به ساختار کاتالیزور (فلز و نوع لیگاند دی‌ایمین) و شرایط پلیمر شدن، از جمله دما و فشار، بستگی دارد. به‌عنوان نمونه، برای ساختار کاتالیزوری خاص، افزایش فشار اتیلن مقدار شاخه‌دار شدن را کاهش می‌دهد. در حالی که، افزایش دمای پلیمر شدن مقدار شاخه‌دار شدن را افزایش می‌دهد. این آثار به‌دلیل ایجاد رقابت میان فرایند انتقال و انتشار زنجیر است.

#### الف) انتشار و ایزومر شدن

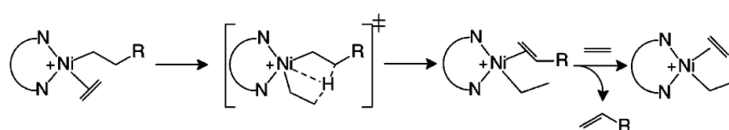


#### ب) انتقال زنجیر

##### (۱) جابه‌جایی مشارکتی



##### (۲) انتقال هماهنگ هیدروژن بتا برای اتصال به مونومر



شکل ۲- واکنش‌های رشد و سازوکار شاخه‌دار شدن پلی اتیلن در مجاورت کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی‌ایمین [۱۷].

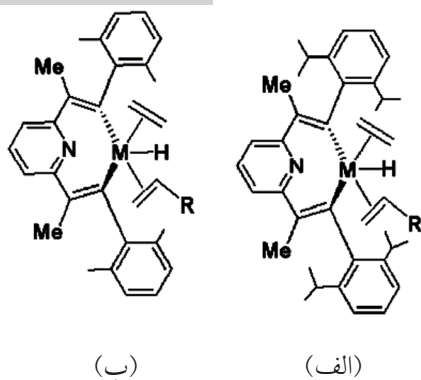
نقش مؤثری در مشخصات پلیمر شدن دارد [۲۵، ۱۷، ۵، ۲].

### کاتالیزورهای LTM آهن با لیگاند بیس (ایمینو) پیریدین

دسته دیگری از کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی که به طور همزمان با کاتالیزور Brookhart معرفی شدند، کاتالیزورهای برپایه آهن و کبالت بودند. در ساختار این کاتالیزورها لیگاندهای بیس (ایمینو) پیریدین به کار رفته است (شکل ۱-ب). واکنش پذیری این دسته از کاتالیزورها در مجاورت MAO، به منظور پلیمر شدن اتیلن می تواند با واکنش پذیرترین کاتالیزورهای متالوسن در شرایط یکسان مقایسه شود [۲، ۵].

در این ساختار کاتالیزوری، ماهیت استخلاف آریل در موقعیت R نقش عمده ای در کنترل وزن مولکولی پلیمر دارد. پلیمر شدن با استفاده از این کاتالیزورها، برخلاف کاتالیزورهای دی ایمین-نیکل بدون فرایند ایزومری شدن زنجیر اتفاق می افتد. بنابراین، تنها پلیمرهای خطی یا ساختارهای مشابه HDPE تولید می شوند. این کاتالیزورها که نتیجه واکنش نمک های فلزات آهن (II) و کبالت (II) با لیگاند ۲، ۶-بیس (آریل ایمینو) پیریدین هستند، معمولاً به تنهایی واکنش پذیر نیستند و لازم است همراه با کمک کاتالیزور استفاده شوند. به کمک این کاتالیزورها قابلیت پلیمر شدن و اولیگومر شدن اولفین ها ایجاد می شود [۹، ۲۶]. اغلب لیگاندهای ۲، ۶-بیس (آریل ایمینو) پیریدین به شکل متداول به شیوه واکنش تراکمی بین یک اکی والان ۲، ۶-دی استیل پیریدین و دو اکی والان آنیلین مدنظر، در مجاورت کاتالیزور اسیدی تولید می شوند.

حلقه های آریل دارای گروه های آلکیل و آریل در موقعیت های ارتو و پارا اثر بسزایی بر واکنش پذیری کاتالیزور و وزن مولکولی پلیمر به دست آمده دارند. در کاتالیزورهای بیس (آریل ایمینو) پیریدین های آهن (II) و کبالت (II) مشاهده شده است، با افزایش اندازه استخلاف های موجود در موقعیت ارتو، واکنش پذیری کاتالیزور کاهش یافته و در مقابل وزن مولکولی پلیمر افزایش می یابد (شکل ۱-ب). در توجیه علت این افزایش می توان گفت، در اثر قرار گرفتن استخلاف های حجیم در موقعیت ارتو، موقعیت عمود بر صفحه شامل لیگاندهای N-N-N در هنگام پلیمر شدن مسدود می شوند و امکان انجام واکنش انتقال زنجیر از این راه کاهش می یابد [۲۶، ۲۷]. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، وجود گروه حجیم ایزوپروپیل (شکل ۳-الف) و پر شدن موقعیت محوری در لیگاند، از انجام واکنش های انتقال زنجیر ممانعت به عمل می آورد. بنابراین، واکنش جانشینی ۲، ۱- به طور مرتب برای اتیلن انجام می شود و در پی آن وزن مولکولی پلیمر افزایش می یابد. اما اگر در

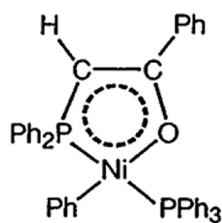


شکل ۳- اثر استخلاف های حلقه های آریل کاتالیزور با: (الف) ایزوپروپیل (ب) متیل بر پلیمر شدن [۸].

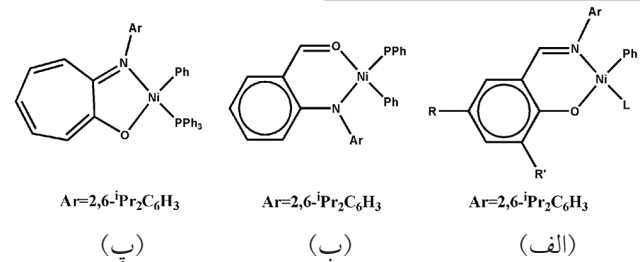
موقعیت های ارتو استخلاف های کوچک مانند متیل (شکل ۳-ب) قرار گیرد احتمال انجام واکنش انتقال زنجیر نسبت به واکنش جانشینی ۲، ۱- پیشی می گیرد. نتیجه این موضوع، تولید پلیمری با وزن مولکولی کمتر است [۸، ۲۶]. کاتالیزورهای بیس (ایمینو) پیریدین کبالت به مراتب از کاتالیزورهای مشابه با پایه فلز آهن، واکنش پذیری کمتری دارند.

### کاتالیزورهای LTM با لیگاند دارای کی لیت های فسفر و اکسیژن

در اوایل سال ۱۹۷۰ دسته دیگری از کاتالیزورهای نیکل با نام SHOP معرفی شدند که قابلیت اولیگومر کردن اتیلن را داشتند [۲۸، ۲۹]. در شکل ۴ ساختار کاتالیزور معروف SHOP آمده است که به طور عمده تولید اولیگومر پلی اتیلن را امکان پذیر می سازد [۳۰]. در این ساختار، لیگاند تری فنیل فسفین وجود دارد که از شاخص های این گونه کاتالیزورهاست. این کاتالیزورها به طور معمول بر پایه نیکل و پالادیم هستند. حساسیت کم این گونه کاتالیزورها به گروه های قطبی، به وسیله پلیمر شدن مونومرهای قطبی در محیط آبی مشخص شده است. این کاتالیزورها قابلیت کوپلیمر کردن اتیلن و  $\alpha$ -ولفین ها را در محیط آبی دارند [۳۱-۳۳]. Grubbs و همکاران دسته ای از کمپلکس های سالیسیل ایمین (شکل ۵-الف) را معرفی کرده اند که دارای استخلاف های حجیم روی بخش ایمینی هستند



شکل ۴- کاتالیزور واکنش پذیر SHOP [۵].



شکل ۵- ساختار کاتالیزور: (الف) سالیسیلایمین، (ب) آمیدو-آلدئید و (پ) آنیلینوتروپین [۳۴،۳۷،۳۸].

اولفین‌های قطبی را فراهم کرده‌اند. کاتالیزورهای FI قابلیت تولید محدوده وسیعی از پلیمرها را، از جمله پلی‌اتیلن شاخه‌دار، پلی‌اتیلن خطی، پلی‌پروپیلن فضاویژه، لاستیک اتیلن-پروپیلن (EPR)، کوپلیمرهای اتیلن-متاکریلات، پلیمرهای تک‌پراکنشی ۱-هگزن، کوپلیمرهای دسته‌ای بر پایه  $\alpha$ -اولفین‌ها و پلیمرهای با وزن مولکولی زیاد مانند UHMWPE دارند که تهیه آن‌ها به وسیله کاتالیزورهای نسل قبل امکان‌پذیر نبود. واکنش‌پذیری متفاوت پلیمرشدن اتیلن در کاتالیزورهای FI با فلزات مرکزی Zr، Ti و Hf و با تغییر در ساختارهای لیگاندهای گوناگون امکان‌پذیر است. وجود گروه حجیم در موقعیت ارتو گروه اکسیژن فنوکسی به خوبی موجب افزایش واکنش‌پذیری پلیمرشدن کاتالیزور فنوکسی-ایمین می‌شود [۴۱-۳۹، ۱۳، ۱۲].

گروه‌های استخلافی R<sub>1</sub>، R<sub>2</sub> و R<sub>3</sub> نقش درخور توجهی در واکنش‌پذیری و پایداری گرمایی این کاتالیزورها دارند. از آنجا که بخش M-X-M پس از واکنش‌پذیرشدن به وسیله کمک‌کاتالیزور MAO به موضعی فعال برای پلیمرشدن تبدیل می‌شود، استخلاف‌های R<sub>1</sub> و R<sub>2</sub> بیشترین اثر را بر رفتار پلیمرشدن دارند [۴۱-۳۹] (شکل ۶). کاتالیزورهای واکنش‌پذیر و متنوع فنوکسی-ایمین، پلیمرهای جدید و جالبی را سنتز می‌کنند. نمونه‌های مهمی که می‌توان اشاره کرد، عبارت از سنتز پلیمرهای با وزن مولکولی کم یا بسیار زیاد، سنتز پلی‌پروپیلن با نظم فضایی زیاد و دمای ذوب بسیار زیاد، پلی‌پروپیلن بسیار هم‌آرایش، پلی‌پروپیلن بسیار تک‌پراکنش، سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای و کوپلیمر اتیلن-دی‌ان با ساختار ویژه هستند [۵-۲].

از ویژگی‌های مهم کاتالیزورهای فنوکسی-ایمین مسیر سنتز این کاتالیزورهاست که شامل تراکم آلدئیدهای آروماتیک و آمین‌های

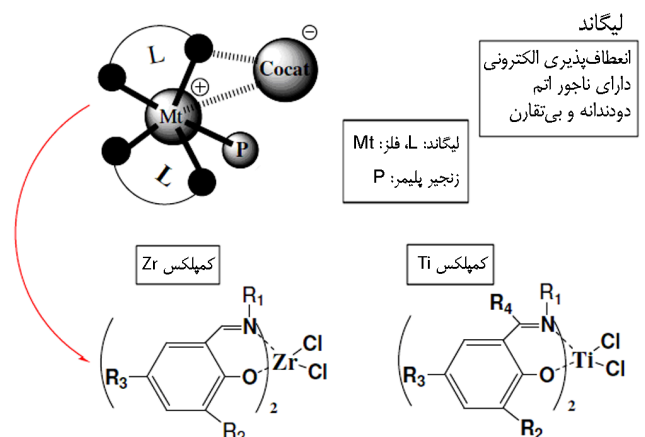
[۳۴]. وجود گروه حجیم مانند کاتالیزورهای نیکل  $\alpha$ -دی‌ایمین، موجب کندشدن واکنش‌های انتقال زنجیر می‌شود. گروه‌های حجیم کنار اکسیژن فنوکسی، از سویی به جدایی لیگاند دهنده L کمک می‌کنند و از سوی دیگر از دیمرشدن کمپلکس و تبدیل آن به گونه واکنش‌پذیر جلوگیری می‌کنند. بنابراین، ارتباط آشکاری میان گروه R' با واکنش‌پذیری کاتالیزور، وزن مولکولی و مقدار شاخه‌های پلیمر وجود دارد. در اثر تغییر استخلاف نوع R' ترتیب واکنش‌پذیری مشاهده شده برای این کاتالیزور به شکل زیر است:



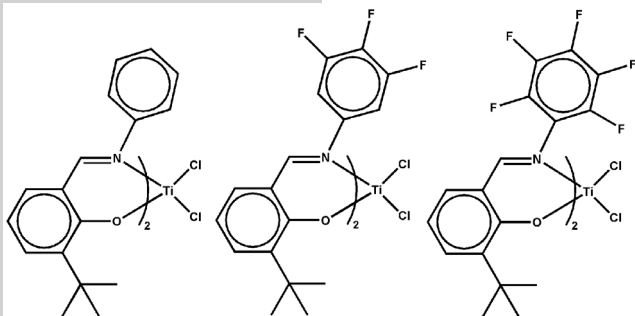
بیشترین واکنش‌پذیری کاتالیزور، زمانی مشاهده می‌شود که از لیگاند کوئوردینانس‌شونده (L) ضعیفی مانند استونتریل استفاده شود [۳۵]. این گونه کاتالیزورهای نیکل پایداری مناسبی در برابر حلال‌های پروتون‌دار و مونومرهای قطبی دارند [۳۶]. Novak و همکاران کاتالیزوری را برای اتیلن سنتز و استفاده کردند که دارای لیگاند آمیدوآلدئید بود (شکل ۵-ب). این کاتالیزور واکنش‌پذیری مشابه با کاتالیزور پیشین نشان داد [۳۷]. Brookhart و همکاران از لیگاند آنیلینوتروپن، برای تهیه کاتالیزورهای خنثای نیکل استفاده کردند که قابلیت تشکیل کمپلکس‌های ۵ عضوی را داشت (شکل ۵-پ) [۳۸]. این کاتالیزور با برخورداری از واکنش‌پذیری متوسط، پلیمرهایی با وزن مولکولی زیاد تولید می‌کند.

### کاتالیزورهای ETM بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین

Fujita و همکاران در شرکت Mitsui نسل دیگری از کاتالیزورهای بسیار واکنش‌پذیر فلز واسطه اولیه را برای پلیمرشدن اولفین‌ها کشف کردند [۴۱-۳۹]. اصطلاح FI از عبارتی ژاپنی برای لیگاند فنوکسی-ایمین برداشته شده است. ساختار کلی این کاتالیزورها، از نامیدن طراحی کاتالیزور لیگاند جهت‌دار به دست آمده است (شکل ۶) [۱۱، ۱۲]. این کاتالیزورهای تک‌موضعی که دارای لیگاندهای نامتقارن با خواص الکترونی اعطاف‌پذیر از نوع بیس فنوکسی-ایمین یا بیس فنوکسی‌کتیمین هستند، امکان پلیمرشدن و کوپلیمرشدن



شکل ۶- کاتالیزور فنوکسی-ایمین، طراحی کاتالیزور لیگاند جهت‌دار [۱۳].



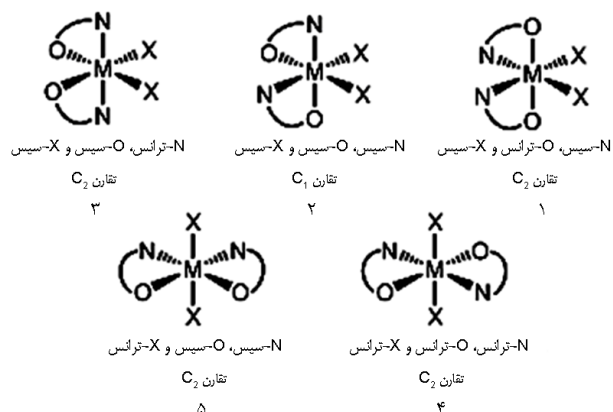
شکل ۹- اثر ساختار لیگاند بر واکنش پذیری کاتالیزورهای فنوکسی-ایمین [۴۶].

است، دلیل اصلی واکنش پذیری زیاد این کاتالیزورها در پلیمرشدن اولفین‌هاست [۴۴،۴۵]. وابستگی میان کارایی کاتالیزور در پلیمرشدن اتیلن و اندازه گروه استخلافی  $R_2$  (موقعیت ارتوی اکسیژن فنوکسی) در کاتالیزورهای فنوکسی-ایمین به طور دقیقی بررسی شده است. برای نمونه، در شکل ۸ اختلاف واکنش پذیری میان کاتالیزور ۲ و ۳ به بیش از  $106 \text{ g}_{PE}/\text{mmol}_{cat} \cdot \text{h}$  می‌رسد [۴۴]. افزایش واکنش پذیری به استخلاف‌های آلکیل حجیم  $R_2$  نسبت داده می‌شود که با فراهم کردن ازدحام فضایی برای اکسیژن فنوکسی و فلز واسطه، از انجام واکنش‌های جانبی ممانعت به عمل می‌آورند. همچنین، واکنش پذیری کاتالیزور به شدت به ماهیت الکترونی گروه‌های  $R_1$  (استخلاف روی نیتروژن آنیلین) بستگی دارد [۴۶]. بدین معنی که افزایش گروه‌های استخلافی الکترون‌کشنده در موقعیت  $R_1$  در ساختار کاتالیزور واکنش پذیری آن را به شدت افزایش می‌دهد (شکل ۹).

وجود گروه استخلافی الکترون‌دهنده متوکسی در موضع پارای اکسیژن فنوکسی ( $R_3$ ) به طور شگفت‌انگیزی به افزایش پایداری گرمایی کاتالیزورهای FI منجر می‌شود [۴۴]. این موضوع موجب می‌شود، کاتالیزور در مصارف صنعتی کاربرد داشته باشد.

### نتیجه گیری

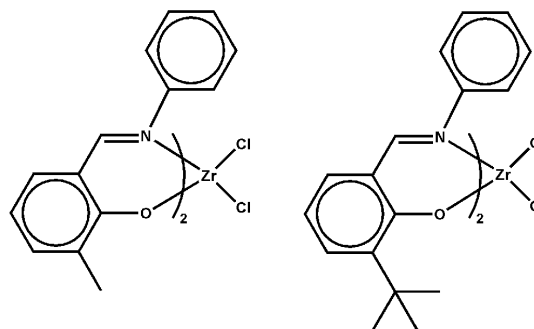
بی‌شک دوران کاتالیزور متالوسن به عنوان واکنش‌پذیرترین کاتالیزور پلیمرشدن اولفین‌ها پایان یافته است. اگرچه، این نوع کاتالیزورها همچنان از مزایای درخور تأملی برخوردارند. امروزه، دسته جدیدی از کاتالیزورها با نام کاتالیزورهای فلزات واسطه ابتدایی و انتهای معرفی شده‌اند. ایجاد تغییر در لیگاندهای این نوع کاتالیزورها می‌تواند به تغییر بزرگی در خواص پلیمرهای به دست



شکل ۷- ساختارهای هندسی و ایزومرهای کاتالیزور فنوکسی-ایمین [۴۴].

نوع اول به منظور سنتز لیگاند و در ادامه، واکنش با هالید فلزات واسطه به منظور سنتز کاتالیزور است. نکته بسیار مهم آن‌که در این کاتالیزورها کوچک‌ترین تغییر در ساختار کاتالیزور به تغییرات زیادی در واکنش پذیری آن و همچنین در خواص پلیمر به دست آمده از جمله وزن مولکولی، چگالی و توزیع وزن مولکولی پلیمر منجر می‌شود. بنابراین، بسته به نوع آلدئید، نوع آمین و نمک فلز واسطه، می‌توان کاتالیزورهای فنوکسی-ایمین بسیار متنوعی را با استخلاف‌های گوناگون سنتز کرد. همین تنوع ساختاری، امکان مطالعه و بررسی رابطه میان ساختار کاتالیزور و واکنش پذیری آن را و نیز سازوکار پلیمرشدن را فراهم کرده است [۴۲]. مطالعات بلورشناسی نشان داده است، در میان پنج ایزومر ممکن ایزومر دارای کوچک‌ترین پیوند M-O (M فلز واسطه گروه ۴) در موقعیت ترانس که اتم‌های نیتروژن و لیگاندهای X آن در موقعیت سیس نسبت به یکدیگر قرار داشته و تقارن  $R_2$  دارند، از پایدارترین ساختار کاتالیزور برخوردار است (شکل ۷، ساختار ۱) [۴۳].

انعطاف پذیری الکترونی در ساختار لیگاندهای فنوکسی-ایمین که قابلیت اتصال گروه‌های استخلافی متفاوت را نیز فراهم کرده



شکل ۸- وابستگی ساختاری واکنش پذیری کاتالیزورهای فنوکسی-ایمین [۴۴].

دی‌ایمین، بیس‌ایمینوپیریدین و ایلید استفاده می‌کنند. دسته دوم که معروف به کاتالیزورهای فنوکسی-ایمین هستند دارای لیگاندهای حجیم فنوکسی-ایمین هستند و معمولاً بر پایه فلزاتی مانند تیتانیم، زیرکونیم و هافنیم قرار دارند. در نهایت، هریک از کاتالیزورها با توجه به ساختار ویژه لیگاند موجود در آن قابلیت تولید پلیمرهای با خواص ویژه را دارند.

## مراجع

- Kricheldorf H., Nuyleen O., Swift G., Dekker M., *Handbook of Polymer Synthesis 2*, Kaminsky W. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1-72, 2005.
- Hoff R.E. and Mathers R.T., *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 1-28, 2010.
- Giambastiani G. and Campora J., Olefin Upgrading Catalysis by Nitrogen-Based Metal Complexes II, Springer, *Netherlands*, **36**, 1-63, 2011.
- Guan Z., Recent Progress of Catalytic Polymerization for Controlling Polymer Topology, *Chem. Asian J.*, **5**, 1058-1070, 2010.
- Rieger B., Baugh L.S., Kacker S., and Striegler S., *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, 1-26, Germany, 2013.
- 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.
- 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.
- Small B.L. and Brookhart M., Polymerization of Propylene by a New Generation of Iron Catalysts: Mechanisms of Chain Initiation, Propagation and Termination, *Macromolecules*, **32**, 2120-2130, 1999.
- Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., McTavish S.J., Solan G.A., White A.J.P., and Williams D.J., Novel Olefin Polymerization Catalysts Based on Iron and Cobalt, *Chem. Commun.*, 849-850, 1998, DOI: 10.1039/A8019331.
- Matsui S., Mitani M., Saito J., Matsukawa N., Tanaka H., Nakano T., and Fujita T., Post Metallocenes: Catalytic Performance of New Bis(salicylaldiminato) Zirconium Complexes for Ethylene Polymerization, *Chem. Lett.*, **29**, 554-555, 2000.
- Matsui S., Mitani M., Saito J., Tohi Y., Makio H., Matsukawa N., Takagi Y., Tsuru K., Nitabaru M., Nakano T., Tanaka H., Kashiwa N., and Fujita T., A Family of Zirconium Complexes Having Two Phenoxy-Imine Chelate Ligands for Olefin Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6847-6856, 2001.
- Suzuki Y., Terao H., and Fujita T., Recent Advances in Phenoxy-Based Catalysts for Olefin Polymerization, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1493-1517, 2003.
- Mitani M., FI Catalysts: New Olefin Polymerization Catalysts for the Creation of Value Added Polymers, *Chem. Rec.*, **4**, 137-158, 2004.
- Damavandi S., Ahmadjo S., Sandarous R., and Zohuri G.H., FI Catalyst for Polymerization of Olefin, *Polymerization*, De Souza Gomes, A., (Ed.), In Tech, Croatia, 117-144, 2012.
- Kinoshita S., Kawamura K., and Fujita, T., Early Transition Metal Catalysts with Phenoxy-Imine Type Ligands for the Oligomerization of Ethylene, *Chem. Asian J.*, **6**, 284-290, 2011.
- Takeuchi D., Transition Metal Catalyzed Polymerization of Polar Allyl and Diallyl Monomers, *MRS. Bull.*, **38**, 252-259, 2013.
- Ittel S.D., Johnson L.K., and Brookhart M., Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization, *Chem. Rev.*, **100**, 1169-1203, 2001.
- Allen K., Campos J., Daugulis O., and Brookhart M., Living Polymerization of Ethylene and Copolymerization of Ethylene Methyl Acrylate Using "Sandwich" Diimine Palladium



- Catalysts, *ASC Catal.*, **5**, 456-464, 2015.
19. Killian C.M., Tempel D.J., Johnston 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.
  20. Johnston L.K., Killian C.M., Arthur S.D., Feldman J., McCord E.F., Mclain S.J., Kreutzer K.A., Bennett M.A., Coughlin E.B., Ittel S.D., Parthasarathy A., Tempel D.J., and Brookhart M.,  $\alpha$ -Olefins and Olefin Polymers and Process Therefore, *WO Patent 9,623,010*, 1996.
  21. Galland G.B. and Souza R.,  $^{13}\text{C}$  NMR Determination of the Composition of Linear Low-Density Polyethylene Obtained with  $[\eta^3\text{-methylallyl-nickel-diimine}] \text{PF}_6$  Complex, *Macromolecules*, **32**, 1620-1625, 1999.
  22. Xu L. and Ye A., A Pd-Diimine Catalytic Inimer for Synthesis of Polyethylenes of Hyperbranched on Hyperbranched and Star architectures, *Chem. Commun.*, **49**, 8800-8802, 2013.
  23. Giuseppe L.G., Mauri M., Bertini F., Canetti M., Piovani D., and Ricci G., Ni(II)  $\alpha$ -Diimine-Catalyzed  $\alpha$ -Olefins Polymerization: Thermoplastic Elastomers of Block Copolymers, *Macromolecules*, **48**, 1304-1312, 2015.
  24. Hlatky G.G., Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization, *Chem. Rev.*, **100**, 1347-1376, 2000.
  25. Anguoa X., Shibiaoa Z., Qingquanb L., Yongbinga Z., Youminga S., Xiangyanga Z., Chengganga Z., Xianga D., Feia H., and Songqinga H., Synthesis of A Novel Branched-Hyperbranched Diblock Polyolefin via Chain Walking and Chain Transfer Polymerization from Ethylene Alone, *Des. Monomer Polym.*, **18**, 112-117, 2015.
  26. Britovsek G.J.P., Bruce M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., McTavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Strömberg S., White A.J.P., and Williams D.J., Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8728-8740, 1999.
  27. Britovsek G.J.P. and Mastroianni S., Oligomerisation of Ethylene by Bis(imino)Pyridyl Iron and Cobalt Complexes, *Chem. Eur. J.*, **6**, 2221-2231, 2000.
  28. Furlan L.G., *Early and Post Transition Metal Complexes as a Single of Combined Components in the Ethylene and Isoprene Polymerization*, PhD Thesis, University Federal Rio Grande Du Sul, 2005.
  29. Gibson V.C. and Spitzmesser S.K., Advances in Non-metallocene Olefin Polymerization Catalysis, *Chem. Rev.*, **103**, 283-316, 2003.
  30. Zohuri G.H. and Ahmadjo S., *Polyolefin Book (Persian)*, Iran Polymer Institute, 137-179, 2011.
  31. 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**, 1-7, 2015.
  32. Held A., Bauers F.M., and Mecking S., Coordination Polymerization of Ethylene in Water with Pd (II) and Ni (II) Catalysts, *Chem. Commun.*, 301-302, 2000, DOI: 10.1039/A908633A.
  33. Soula R., Novat C., Tomov A., Spitz R., Claverie J., Drujon X., Malinge J., and Saudemont T., Catalytic Polymerization of Ethylene in Eemulsion, *Macromolecules*, **34**, 2022-2026, 2001.
  34. Wang C.M., Friedrich S.K., Younkin, T.R., Li R.T., Grubbs R.H., Bansleben D.A., and Day M.W., Neutral Nickel(II)-Based Catalysts for Ethylene Polymerization, *Organometallics*, **17**, 3149-3151, 1998.
  35. Younkin T.R., Connor E.F., Henderson J.I., Friedrich S.K., Grubbs R.H., and Bansleben D.A., Neutral, Single-Component Nickel (II) Polyolefin Catalysts That Tolerate Heteroatoms, *Science*, **287**, 460-462, 2000.
  36. Bauers F.M. and Mecking S., Aqueous Homo- and Copolymerization of Ethylene by Neutral Nickel(II) Complexes, *Macromolecules*, **34**, 1165-1171, 2001.
  37. Novak B.M., Tian G., Nodono M., and Boyle P., *223rd ACS National Meeting*, Washington DC, USA, 26 Mar. 2002.
  38. Hicks F.A. and Brookhart M., A Highly Active Anilino-tropone-Based Neutral Nickel(II) Catalyst for Ethylene Polymerization, *Organometallics*, **20**, 3217-3219, 2001.
  39. Fujita T., Tohi Y., Mitani M., Matsui S., Saito J., Nitabarum M., Sugi K., Makio H., and Tsutsui T., (Mitsui Chemicals, Inc.), Olefin Polymerization Catalysts, Transition Metal Compounds, Processes for Olefin Polymerization, and Alpha-Olefin/Conjugated Diene Copolymers, EP 0874005, 1998.
  40. Matsui S., Tohi Y., Mitani M., Saito J., Makio H., Tanaka H., Nitabarum M., Nakano T., and Fujita T., New Bis(salicylaldiminato) Titanium Complexes for Ethylene Polymerization, *Chem. Lett.*, **28**, 1065-1066, 1999.
  41. Matsui S., Mitani M., Saito J., Tohi Y., Makio H., Tanaka H., and Fujita T., Post-Metallocenes: a New Bis(salicylaldiminato) Zirconium Complex for Ethylene Polymerization, *Chem. Lett.*, **28**, 1263-1264, 1999.

42. Matsukawa N., Matsui S., Mitani M., Saito J., Tsuru K., Kashiwa N., and Fujita T., Ethylene Polymerization Activity Under Practical Conditions Displayed by Zirconium Complexes Having Two Phenoxy-Imine Chelate Ligands, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **169**, 99-104, 2001.
43. Saito J., Mitani M., Matsui S., Kashiwa N., and Fujita T., Polymerization of 1-Hexene with Bis[N-(3-tert-butylsalicylidene) Phenylamino] Titanium(IV) Dichloride Using  $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  as a Cocatalyst, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1333-1336, 2000.
44. Makio H. and Fujita T., Development and Application of FI Catalysts for Olefin Polymerization: Unique Catalysis and Distinctive Polymer Formation, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1532-1544, 2009.
45. Matsugi T. and Fujita T., High-Performance Olefin Polymerization Catalysts Discovered on the Basis of a New Catalyst Design Concept, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1264-1277, 2008.
46. Axenov K.V., Klinga M., Lehtonen O., Koskela H.T., Leskela M., and Repo T., Hafnium Bis(phenoxyimino) Dibenzyl Complexes and Their Activation Toward Olefin Polymerization, *Organometallics*, **26**, 1444-1460, 2007.