Polymerization
Quarterly, 2017
Volume 7, Number 3
Pages 108-117
ISSN: 2252-0449

Multinuclear Metallocene-based Catalysts in Olefin Polymerization

Mostafa Khoshsefat[1*], Saeid Ahmadjo[1], Gholamhossein Zohuri[2], Seyed Mohammad Mahdi Mortazavi[1]

1. Department of Catalyst, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), P.O. Box: 14965/115, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, P.O. Box: 91775, Mashhad, Iran

Received: 14 December 2016, Accepted: 8 April 2017

Abstract

During the last decades, multinuclear catalysts have captured the researcher's attention and also have shown impressive progress. The multinuclear catalysts such as metallocene-based complexes can be mono (homo) or multi (hetero) metallic(s). Albeit, reason and mechanism of the results from olefin polymerization and copolymerization in the presence of these catalysts are explained suggestively but a number of practical-theoretical studies confirmed cooperative effects between centers in relation to the structures. Among this class of catalysts, the sort of center and linkage are the main factors in comparison to their mononuclear analogues. Totally, the sort of catalyst center (active site), steric hindrance, electronic effects and inter-center distances can cause a variation in performance and catalyst behavior, producing polyolefin with different microstructure and properties. Moreover, such designed multinuclear structures exhibit the unprecedented levels of polyolefin branching, enhanced enchainment selectivity for functional and unfunctional α-olefin comonomers, enhanced polyolefin tacticity and molecular weight, modified chain transfer kinetics and LLDPE synthesis with a single binuclear catalyst and ethylene. In the following, diverse results of multinuclear metallocene-based catalysts are reported such as increasing or decreasing catalyst activity, average molecular weight, molecular weight distribution, stereospecific index, selectivity, content and type of branching or even maintaining catalytic and polymeric characteristics.

Key Words

multinuclear catalyst,
metallocene,
polyolefin,
catalytic polymerization,
structure-property relation

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m1250m551085@yahoo.com

مقالات علمی

بسپارش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال هفتم، شماره ۳،
صفحه ۱۱۷-۱۰۸، ۱۳۹۶
ISSN: 2252-0449

کاتالیزورهای چندمرکزی متالوسنی برای پلیمرشدن اولفین‌ها

مصطفی خوش‌صفت[1*]، سعید احمدجو[1]، غلامحسین ظهوری[2]، محمدمهدی مرتضوی[1]
۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی:۱۱۵-۱۴۹۶۵
۲- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، صندوق پستی: ۹۱۷۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۹/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۱۹

چکیده

طی چند دهه اخیر، کاتالیزورهای چندمرکزی توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده و پیشرفت درخور توجهی نشان داده‌اند. کاتالیزورهای چندمرکزی از قبیل متالوسن‌ها می‌توانند به‌شکل تک‌فلزی (همسان) یا چندفلزی (ناهمسان) باشند. اگر چه سازوکارهایی با توجه به نتایج حاصل از پلیمرشدن و کوپلیمرشدن اولفین‌ها پیشنهاد شده، اما تعدادی از مطالعات تجربی-نظری، اثر مشارکت را تأیید کرده‌اند. از عوامل اساسی این کاتالیزورها در مقایسه با انواع تک‌مرکزی متناظر، نوع مراکز و نحوه اتصال آن‌هاست. افزون بر این، در ساختارهای چندمرکزی طراحی شده برای تولید پلی‌اولفین‌های پیشرفته و فناورانه، افزایش بی‌نظیری در مقدار شاخه‌ها، گزینش‌پذیری برای کومونومرهای α-اولفینی عامل‌دار و غیرعامل‌دار و آرایشمندی و وزن مولکولی و سینتیک‌های انتقال زنجیر اصلاح شده و در نهایت سنتز پلی‌اولفین‌هایی، همچون پلی‌اتیلن کم‌چگالی خطی، تنها با استفاده از یک کاتالیزور و مونومر اتیلن نیز به‌دست آمده است. به‌طور کلی، نوع مرکز کاتالیزور (مرکز فعال) و آثار فضایی، الکترونی و فاصله مراکز از یکدیگر، باعث تغییر در عملکرد و رفتار کاتالیزور و تولید پلی‌اولفین‌هایی با ریزساختار و خواص گوناگون می‌شود. برای کاتالیزورهای چندمرکزی متالوسنی نتایج متنوعی از قبیل افزایش یا کاهش فعالیت کاتالیزوری، وزن مولکولی پلیمر، توزیع وزن مولکولی، شاخص فضاویژگی، گزینش‌پذیری، مقدار و طول شاخه‌ها یا بدون تغییر ماندن مشخصه‌های کاتالیزوری و پلیمری نسبت به متناظرهای تک‌مرکزی نیز گزارش شده است که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

مصطفی خوش‌صفت

سعید احمدجو

غلامحسین ظهوری

محمدمهدی مرتضوی

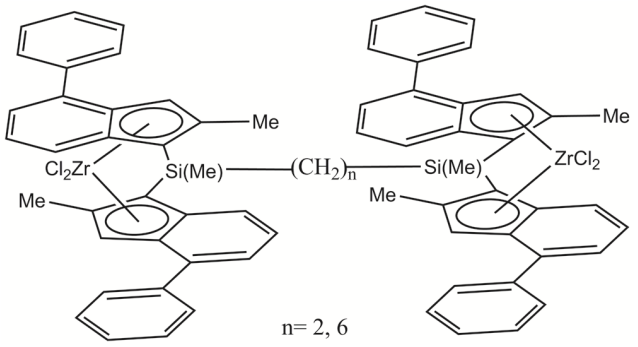
واژگان کلیدی

کاتالیزور چندمرکزی،
متالوسن،
پلی‌اولفین،
پلیمرشدن کاتالیزوری،
رابطه ساختار-خواص

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m1250m551085@yahoo.com

مقدمه

کمپلکس‌های متالوسن تک‌مرکزی معرفی شده در پلیمرشدن اولفین‌ها، کاتالیزورهای تک‌موضعی برای پلیمرشدن هستند که در ساختار بیشتر آن‌ها اتم‌های فلزی تیتانیم و زیرکونیم به‌چشم می‌خورد. این دسته از کاتالیزورها با فعالیت بسیار زیادی از راه موقعیت‌های تک‌موضعی، هوموپلیمر یا کوپلیمر تقریباً یکسان با توزیع وزن مولکولی باریک می‌دهند (PDI=۱-۲). از دیگر قابلیت‌های کاتالیزورهای متالوسن تک‌مرکزی، پلیمرشدن اولفین‌های بسیارمنظم فضایی تک‌سوآرایش (isotactic) یا دوسوآرایش (syndiotactic) یا حتی بی‌آرایش (atactic) با سامانه‌های غیرکایرال است. این کاتالیزورهای همگن فعالیت بسیار زیادی نشان داده‌اند که با توجه به مصرف زیاد متیل آلومینوکسان برای دست‌یابی به بیشینه فعالیت این قبیل کاتالیزورهای همگن، استفاده از نگه‌دارنده مناسب باعث کاهش مصرف کمک‌کاتالیزور و جرم‌گرفتگی راکتور می‌شود [۱]. در کنار این دسته کمپلکس‌های متالوسنی تک‌مرکزی، کاتالیزورهای چندمرکزی معرفی شدند که به‌طور ترکیبی از ساختارهای تک‌مرکزی متالوسنی یا حتی ترکیبی از متالوسن و سایر نسل‌های کاتالیزوری هستند [۲]. کاتالیزورهای چندمرکزی متالوسنی دسته‌ای از کاتالیزورهای چندموضعی هستند که می‌توانند به‌صورت تک‌فلزی (همسان) یا چندفلزی (ناهمسان) باشند. از ویژگی‌ها و مشخصه‌های ساختاری این کاتالیزورها وجود پل‌های متنوع است که مراکز فعال را به هم مرتبط می‌سازند [۵-۳].

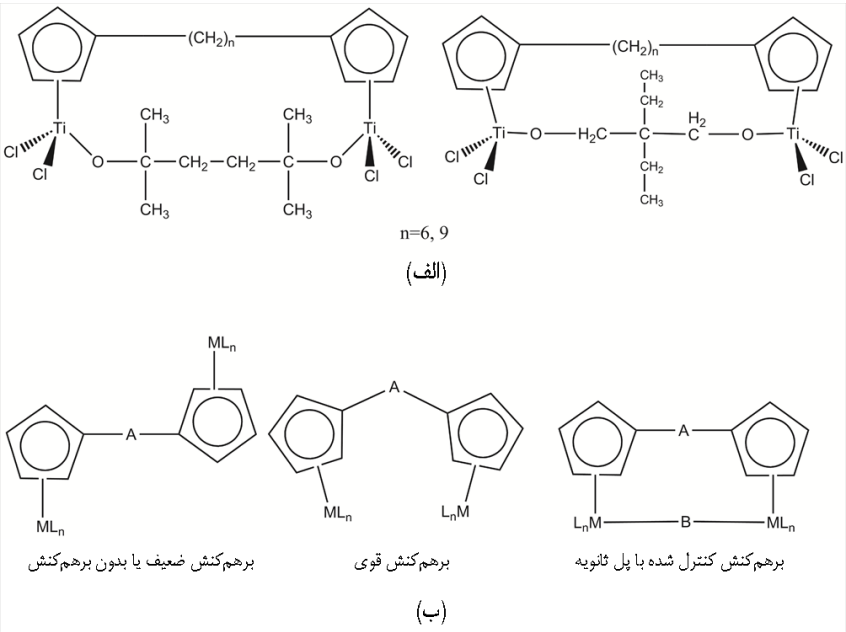


شکل ۱- کاتالیزور دومرکزی زیرکونوسنی با اتصال پلی‌متیلنی [۴].

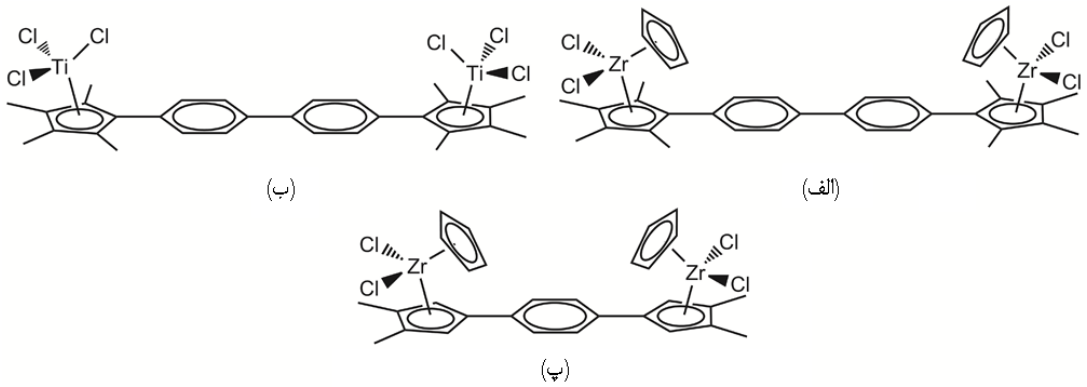
وجود این تنوع که هم به نوع پل و هم به تعداد و فاصله بین مراکز مربوط است، در وهله اول باعث ایجاد تغییراتی در فعالیت کاتالیزورها نسبت به تک‌مرکزی‌های آن‌ها و در ادامه باعث ایجاد پلیمرهایی با ریزساختار و خواص مختلف می‌شود. در ادامه به برخی از موارد گزارش شده از این قبیل کاتالیزورها پرداخته می‌شود.

کاتالیزورهای دومرکزی تک‌فلزی

در این دسته، انواع متنوعی از کاتالیزورهای متالوسنی با مراکز فلزی همسان به‌صورت دومرکزی سنتز و گزارش شده‌اند که اتم فلزی آن‌ها شامل تیتانیم، زیرکونیم، هافنیم و حتی سماریم است. ارتباط بین مراکز به‌شکل تک پل یا چند پل با ساختارهای متیلنی، فنیلنی، سیلانی و سیلوکسانی و همچنین ترکیبی از ساختارهای انعطاف‌پذیر-صلب نیز برقرار شده است. در بخش کاتالیزورهای



شکل ۲- (الف) کاتالیزور دومرکزی تیتانوسنی با اتصال دوگانه پلی‌متیلنی و دی‌اتری و (ب) نحوه اثرگذاری پل دوم کنترل‌کننده برهم‌کنش‌های مشارکتی [۷].



شکل۳- کاتالیزورهای دومرکزی: (الف) زیرکونوسن با اتصال دی‌فنیل، (ب) نیم‌تیتانوسن با اتصال دی‌فنیلنی [۸] و (پ) زیرکونوسن با اتصال مونوفنیلنی [۹].

متالوسنی پل‌دار متیلنی، طول و ماهیت پل‌ها در ایجاد تغییر خواص پلیمرشدن نسبت به مشابه‌های تک‌مرکزی نقش اساسی ایفا می‌کنند.

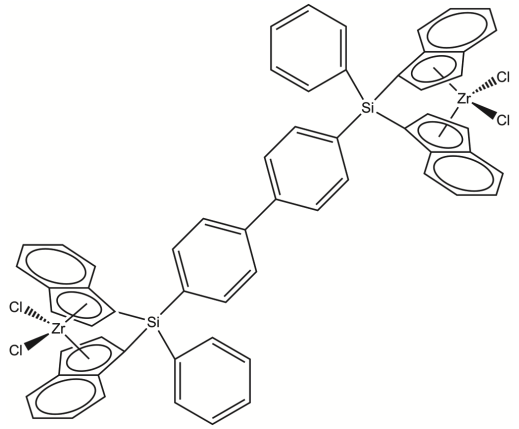
Spaleck و همکاران در گزارشی، پلیمرشدن پروپیلن را در مجاورت کاتالیزورهای دومرکزی زیرکونوسن با لیگاندهای ایندنیلی (شکل ۱) ارائه کردند که در آن وزن مولکولی و بی‌آرایشی پلیمر نسبت به پلی‌پروپیلن به‌دست آمده از تک‌مرکزی مشابه افزایش نشان داده، اما فعالیت کاتالیزوری کاهش پیدا کرده است [۴].

در گزارش دیگری که افزایش فعالیت کاتالیزوری نسبت به مشابه تک‌مرکزی نیز حاصل شده، به توازن بین آثار الکترونی و ممانعت فضایی به‌وسیله پل‌ها اشاره شده است، به نحوی که مراکز را پایدار و درون‌گذاری مونومر اتیلن را سرعت می‌بخشند. افزون بر این، کاهش غیرفعال‌سازی دومولکولی (bimolecular deactivation) ناشی از دوری دومرکز نیز بیان شده است [۶]. وجود پل دوتایی در ساختار تیتانیمی نیم‌متالوسنی را Noh و همکاران ارائه داده‌اند (شکل۲-الف) که اثر پل دی‌اتری در کنار اتصال پلی‌متیلنی افزایش دوسوآرایشی به همراه افزایش فعالیت در پلیمرشدن استیرن نشان داده است [۷]. افزایش شاخص دوسوآرایشی به وجود پل دی‌اتری نسبت داده شده است که برهم‌کنش‌های مشارکتی را به‌صورت کنترل شده فراهم می‌آورد (شکل ۲-ب). این افزایش باعث جلوگیری از چرخش حول اتصال پلی‌متیلنی شده و در نتیجه قرارگیری دو مرکز فلزی در وضعیت مناسب برای ورود مونومر استیرن به زنجیر با آرایش فضایی خاص ایجاد می‌شود.

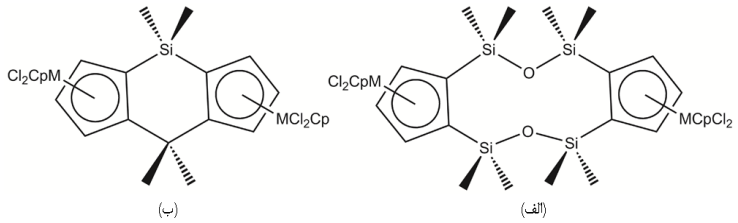
انواع دیگری از کاتالیزورهای دومرکزی با پل‌های فنیلنی نیز سنتز شده‌اند که فعالیت زیادی را نسبت به تک‌مرکزی‌های نظیر نشان داده‌اند. وجود ازدحام فضایی در برخی از این ساختارها افزایش وزن مولکولی و عدم وجود این استخلاف‌ها، کاهش این شاخص‌ها را سبب شده‌اند (شکل ۳). همچنین، آن‌هابه اثر مشارکت با نگه‌داشتن مراکز در فاصله نزدیک اشاره کرده‌اند که اجازه برهم‌کنش‌های الکترونی را از طریق سامانه غیراشباع مزدوج امکان‌پذیر می‌کنند و بر سازوکار غیرفعال‌سازی و سینتیک پلیمرشدن و در نهایت جرم مولکولی پلیمر نیز اثرگذارند [۸،۹].

Soga و همکاران کاتالیزوردومرکزی ansa-زیرکونوسن را ارائه کردند که تولید پلی‌اتیلن خطی با توزیع وزن مولکولی پهن (PDI=۴/۲-۱۰/۸) می‌کند و می‌تواند حاصل برخی به‌دام افتادن مونومرها یا اولیگومرها در پی تأثیر جفت‌یونی و برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی-ممانعتی باشد. به‌طور کلی، آثار الکترونی، فضایی و جفت یونی حاضر در این کاتالیزورهای دومرکزی می‌توانند نقش زیادی در به‌دست آمدن فعالیت زیاد کاتالیزور در مقایسه با تک‌مرکزی‌های آن ایفا کنند (شکل ۴) [۱۰].

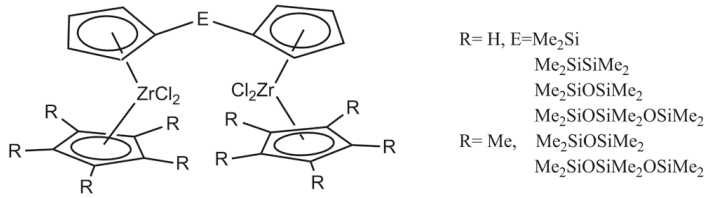
پل‌هایی با ماهیت سیلانی و سیلوکسانی در ساختار کاتالیزورهای دومرکزی با پایه تیتانیم و زیرکونیم در شکل ۵ آورده شده‌اند. این



شکل۴- کاتالیزور دومرکزی ansa-زیرکونوسنی با اتصال دی‌فنیلنی [۱۰].



شکل۵- کاتالیزورهای دومرکزی تیتانوسنی و زیرکونوسنی با اتصال: (الف) سیلوکسانی [۱۱] و (ب) سیلانی [۱۲].



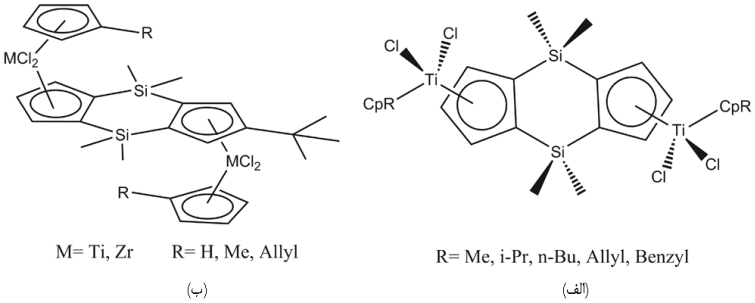
شکل۶- زیرکونوسن‌های دومرکزی با اتصال سیلانی و سیلوکسانی [۱۳].

کاتالیزورها در پلیمرشدن اتیلن بسیار فعال هستند که کاتالیزور شکل ۴- الف به‌دلیل پایداری بیشتر فعالیت بهتری را در دمای زیادتر نشان می‌دهد. این یافته به مشارکت کمتر و آهسته‌تر این کاتالیزور در غیرفعال‌سازی دومولکولی نسبت به کاتالیزور شکل ۵-ب نسبت داده شده است [۱۱،۱۲].

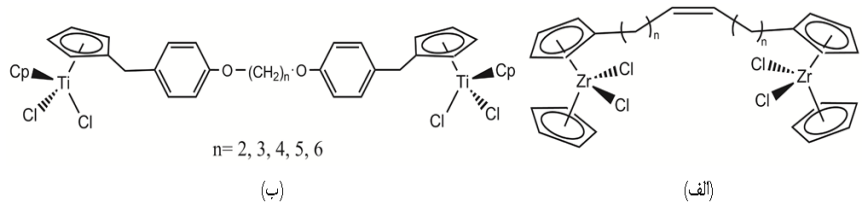
Tian و همکاران مجموعه‌ای از زیرکونوسن‌های دومرکزی را گزارش کردند که در آن‌ها با افزایش طول پل، در پلیمرشدن اتیلن فعالیت کاتالیزوری افزایش نشان می‌دهد. برهم‌کنش‌های اسید-باز لویس، آلومینیم اسیدی متیل آلومینوکسان با باز لویس آثار فضایی در تری‌سیلوکسان‌ها به‌عنوان عامل غالب به همراه افزایش پایداری در دماهای بیشتر مورد بحث است. کاهش وزن مولکولی پلی‌اتیلن حاصل از پلیمرشدن در مجاورت این کاتالیزورها به کاهش چگالی الکترون اطراف مراکز فعال، نسبت داده شده است که سبب حذف β-هیدروژن بیشتر در برابر سرعت انتشار می‌شود (شکل ۶) [۱۳].

اثر استخلاف‌های حلقه سیکلوپنتادی‌انیل کاتالیزورهای دومرکزی تیتانوسنی (۷-الف) در پلیمرشدن اتیلن را Xu و همکاران گزارش کردند. در این کار، گروه‌های آلکیل، آلیل و بنزیل مشاهده می‌شوند، به‌طوری که در نسبت‌های کم کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور در مقایسه با تک‌مرکزی‌های نظیر آن فعال هستند. استخلاف‌های آلکیل افزایش فعالیت و استخلاف‌های آلیلی و بنزیلی کاهش آن را نشان دادند که علت آن را به ممانعت فضایی یا کوئوردیناسیونی فلزی نسبت دادند که مانع از ورود اتیلن می‌شود. به طور کلی، این دسته کاتالیزورها توزیع وزن مولکولی پهن تا دوقله‌ای (PDI=۲۶/۷۵) را ایجاد می‌کنند که نشان از وجود بیش از یک نوع جزء فعال طی پلیمرشدن دارد [۱۴]. همچنین Xu و همکاران ساختارهای مشابهی را در پلیمرشدن اتیلن و کوپلیمرشدن اتیلن/۱-هگزن در مجاورت متیل‌آلومینوکسان استفاده کردند (۷-ب). بیشترین و کمترین حد توزیع وزن مولکولی برای هوموپلیمرشدن اتیلن بین ۲۵/۳-۴/۹۵ و برای کوپلیمرشدن ۱۷/۲۶-۳/۳۱ اشاره شده است [۱۵].

پل‌های انعطاف‌پذیر و صلب که مراکز کاتالیزوری متالوسنی را به هم متصل می‌کنند، از راه واکنش جابه‌جایی (metathesis)



شکل۷- کاتالیزورهای دومرکزی: (الف) تیتانوسنی [۱۴] و (ب) زیرکونوسنی با اتصال سیلانی [۱۵].



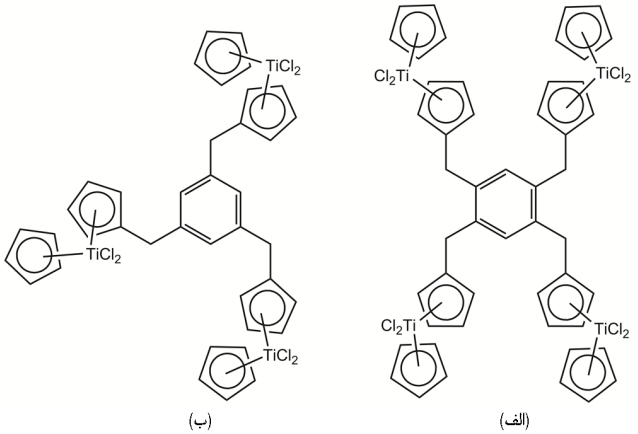
شکل۸- کاتالیزورهای دومرکزی: (الف) زیرکونوسن با اتصال صلب [۱۶] و (ب) تیتانوسن با اتصال صلب-انعطاف‌پذیر [۱۷].

اولفینی در مجاورت نسل سوم کاتالیزورهای گرابس (Grubbs) سنتز شده‌اند [۱۶]. برخی از این کاتالیزورها فعالیت بسیار کم و برخی فعالیتی بیش از متناظر تک‌مرکزی نشان داده‌اند. ساختار پل در این کاتالیزورها بیشتر به‌حالت نیمه‌صلب است که شکل ۸ نمایی از آن‌ها را نشان می‌دهد. در کنار شرایط پلیمرشدن، طول زنجیر خواص کاتالیزوری راتحت تأثیر قرار می‌دهد، به‌نحوی که با افزایش طول اتصال‌دهنده و افزایش انعطاف‌پذیری، فعالیت کاتالیزوری افزایش، ولی وزن مولکولی کاهش می‌یابد [۱۷].

کاتالیزورهای سه و چهارمرکزی تک‌فلزی

ساختارهای سه‌مرکزی و چهارمرکزی تک فلزی (همسان) تیتانوسنی که توزیع وزن مولکولی پهن به همراه کاهش فعالیت کاتالیزوری در پلیمرشدن اتیلن نسبت به همتاهای دو و تک‌مرکزی نشان داده‌اند، در شکل ۹ آورده شده که افزایش ممانعت‌های فضایی از دلایل این کاهش ذکر شده است [۱۸].

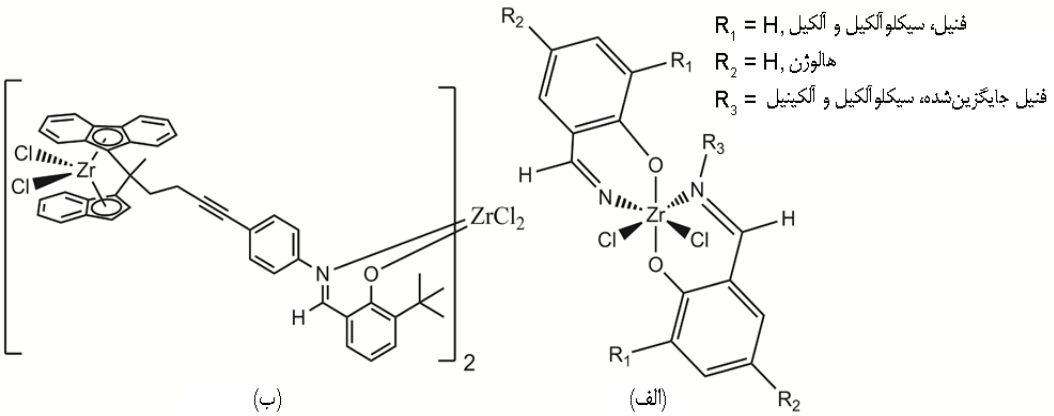
ساختارهای سه‌مرکزی دیگری که ترکیبی از نسل متالوسن و فرامتالوسن فنوکسی ایمینی (FI) هستند، نیز تهیه شده که توزیع وزن مولکولی پهن تا دوقله‌ای پلی‌اتیلن (PDI=۱۷/۳-۷۲/۹) با فعالیت کاتالیزوری مناسبی نسبت به تک‌مرکزی فنوکسی ایمینی نشان دادند. ساختاری از این کاتالیزورها در مقایسه با تک‌مرکزی



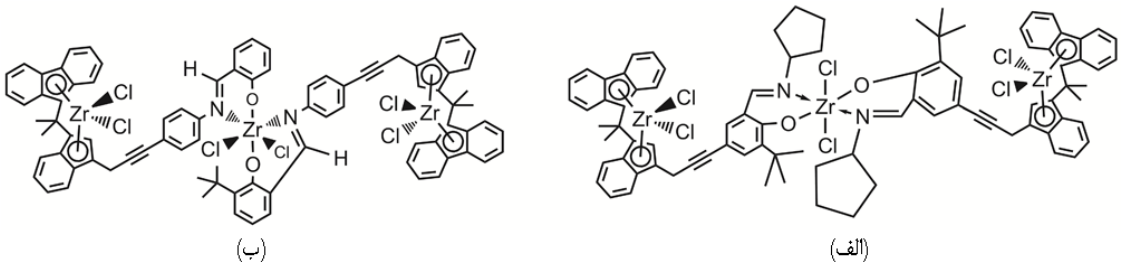
شکل ۹- کاتالیزورهای تیتانوسنی: (الف) چهارمرکزی و (ب) سه‌مرکزی [۱۸].

متناظر به‌عنوان نمونه در شکل نشان داده شده است که علت پهن‌شدگی را به وجود مراکز کاتالیزوری مختلف نسبت داده‌اند (شکل ۱۰) [۱۹].

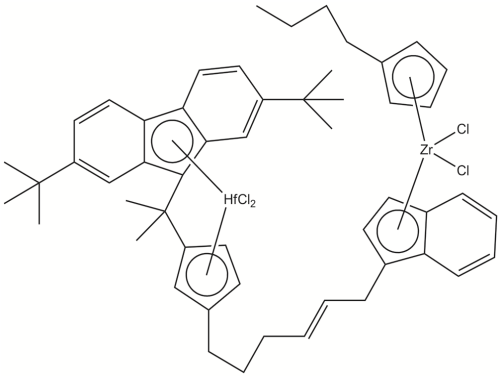
در ساختارهای مشابه نیز مجموعه‌ای ازکاتالیزورهای سه‌مرکزی فنوکسی ایمینی و متالوسنی سنتز شده‌اند. این کاتالیزورها در پلیمرشدن اتیلن در مجاورت متیل‌آلومینوکسان به‌عنوان کمک‌کاتالیزور استفاده شده‌اند. آن‌ها نسبت به تک‌مرکزی‌های متناظر کاتالیزورهای مزبور فعالیت بسیار کم‌تر نشان



شکل۱۰- کاتالیزورهای: (الف) فنوکسی‌ایمین‌تک مرکزی و (ب) سه‌مرکزی متالوسن-فنوکسی‌ایمین زیرکونیمی [۱۹].



شکل ۱۱- کاتالیزورهای سه‌مرکزی متالوسن-فنوکسی ایمیناتو بر پایه فلز زیرکونیم در موقعیت : (الف) استوایی و (ب) محوری لیگاند فنوکسی ایمین [۲۰].



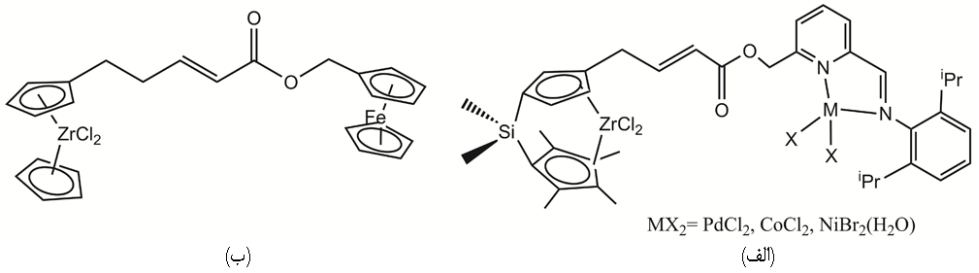
شکل۱۲- کاتالیزور دومرکزی همسان زیرکونیم و هافنیم [۲۱].

می‌دهند یا حتی هیچ فعالیتی ندارند (کاتالیزور شکل ۱۱-الف). این وضعیت را به موقعیت پیوند سه‌گانه در ساختار ارتباط داده‌اند، به‌نحوی که وجود آن در موقعیت پارای لیگاند فنوکسی ایمینی نسبت به لیگاند تشکیل‌دهنده آنیلینی باعث آثار منفی بر فعالیت کاتالیزور می‌شود. شایان توجه است، پلی‌اتیلن به‌دست آمده نیز از جرم مولکولی بیشتر و توزیع جرم مولکولی پهن تا دوقله‌ای (PDI=۴۰/۷- ۷۲/۹) برخوردار بوده است [۲۰].

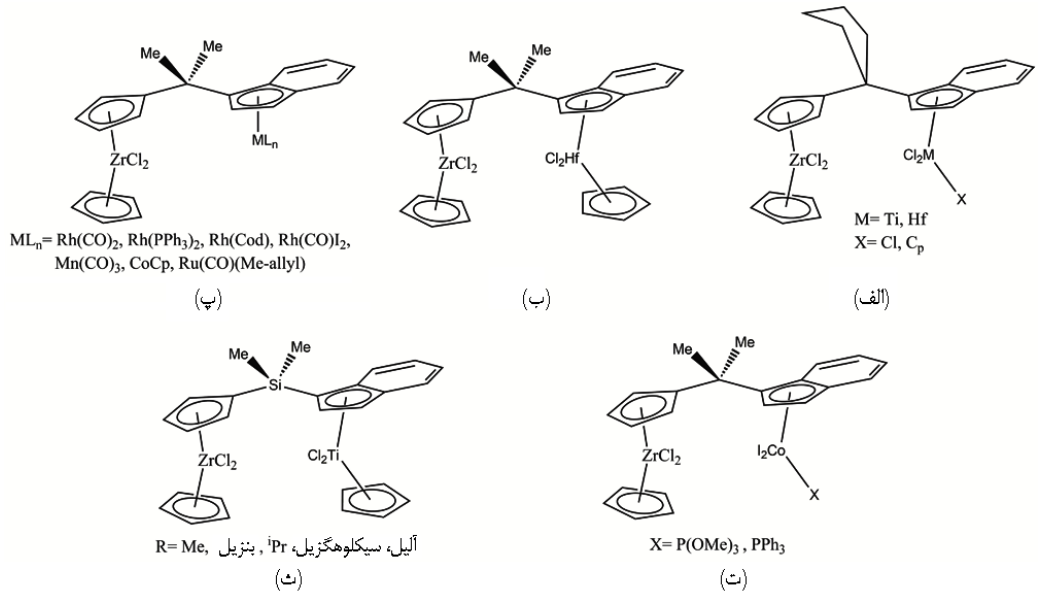
کاتالیزورهای دومرکزی دوفلزی

در ساختار این قبیل کاتالیزورها ترکیبی از اتم‌های فلزی مختلف دیده می شود که با پل‌های دارای ماهیت سیلانی، متیلنی و نیمه‌صلب آلکیلنی به هم مربوط می‌شوند. نمونه‌ای از این ساختار در شکل ۱۲ ارائه شده است که قابلیت هومو-، کو- و ترپلیمرشدن اولفین‌ها را با فعالیت زیاد و توزیع وزن مولکولی پهن (PDI=۴/۶-۸/۱) در کوپلیمرشدن اتیلن و ۱-هگزن دارند [۲۱].

در ساختاری با اتم‌های فلزی ناهمسان (شکل۱۳-الف)، پلی‌اتیلن با وزن مولکولی کم وتوزیع نسبتاً باریک آن (PDI=۲/۵) که تنها شاخه اتیل می‌دهد (۲/۱ اتیل در ۱۰۰۰ اتم کربن)، گزارش شده است (Zr/Co). در حالی‌که کمپلکس تک‌مرکزی کبالت ایمینوپیریدینی، مخلوطی از ۱-بوتن و ۲-بوتن به‌دست می‌دهد. کمپلکس ansa-زیرکونوسن تک‌مرکزی قابلیت کوپلیمرشدن اتیلن با بوتن را داراست. این مسئله احتمال اثر مشارکت بین مراکز در دومرکزی ناهمسان را در تبدیل اولیگومر به پلیمر افزایش می‌دهد. کاتالیزور دومرکزی Zr/Ni هم تولید انواع شاخه‌های متیل، اتیل و شاخه‌های بلندتر را می‌کند، در حالی که برای ساختار Zr/Pd فعالیت چندانی گزارش نشده است که می‌تواند به ماهیت پالادیم با فعالیت کمتر نسبت به نیکل نسبت داده شود [۲۲]. در ساختار مشابه با مراکز Zr/Fe فعالیت مشاهده شده برابر با فعالیت کاتالیزور تک‌مرکزی بوده است. در این گزارش، فعالیت کاتالیزورهای همسان زیرکونیمی با پل‌های انعطاف‌پذیر متیلنی نیز ارائه شده است که پل کوتاه انعطاف‌پذیر از راه دافعه‌های الکتروستاتیکی و فضایی بین جفت‌یون‌های مراکز فعال زیرکونیمی و آنیون‌های



شکل ۱۳- کاتالیزور دومرکزی ناهمسان: (الف) زیرکونیم-کبالت، نیکل، پالادیم و (ب) زیرکونیم-آهن [۲۲،۲۳].

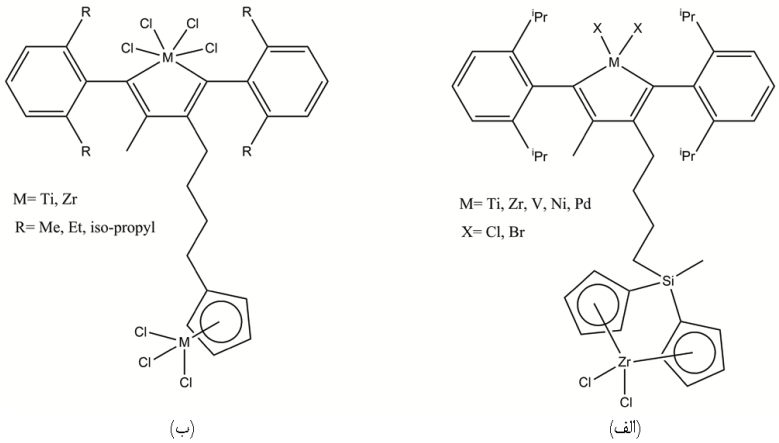


شکل۱۴- کاتالیزور دومرکزی ناهمسان: (الف) زیرکونیم-تیتانیم، هافنیم [۲۴]، (ب) زیرکونیم-هافنیم [۲۵]، (پ) زیرکونیم-فلزات واسطه [۲۶]، (ت) زیرکونیم و کبالت [۲۷] و (ث) زیرکونیم و تیتانیم [۲۸،۲۹].

حجیم متیل‌آلومینوکسان باعث جدایی بهتر آن‌ها و افزایش سرعت پلیمرشدن می‌شود [۲۳].

در گزارش‌های دیگری سنتز متالوسن‌های دومرکزی ناهمسان با پل‌های مختلف ارائه شده‌اند (شکل ۱۴-الف، ب و پ). اما اغلب فعالیت نسبت به متناظرهای دومرکزی همسان و حتی تک‌مرکزی کاهش یافته بود [۲۶-۲۴]. کاتالیزور دومرکزی ناهمسان زیرکونوسن-کبالتوسن نشان داده شده در شکل ۱۴-د، توزیع وزن مولکولی پهن و فعالیت متوسطی را نسبت به تک‌مرکزی زیرکونوسن آن در پلیمرشدن اولفین‌ها و مونومرهای وینیلی قطبی نشان می‌دهد. همچنین، وجود مرکز کبالت باعث افزایش رشد زنجیر با پایدارکردن جزء کاتیونی زیرکونیم طی واکنش نیز شده است [۲۷]. می‌توان به نتایج درخور توجهی در ساختار شکل ۱۴-هـ اشاره کرد. این ساختار فعالیت به‌نسبت خوبی در پلیمرشدن اتیلن نشان داده که مقداری بین متناظرهای تک‌مرکزی تیتانوسنی و زیرکونوسنی آن است. وزن مولکولی و توزیع زیاد آن در پلی‌اتیلن حاصل از این سامانه کاتالیزوری نسبت به تک‌مرکزی زیرکونوسنی مشاهده شده است [۲۸،۲۹]. نویسندگان آثاری چون کشندگی الکترون و فضاشیمیایی را دلیلی برای نتایج به‌دست آمده پیشنهاد کرده‌اند.

مجموعه‌ای از کاتالیزورهای دومرکزی را Alt و Alshammari ارائه کرده‌اند که ترکیبی از متالوسن، دی‌ایمین و نیم‌متالوسن



شکل ۱۵-کاتالیزورهای دومرکزی ناهم‌سان: (الف) دی‌ایمین-متالوسنی زیرکونیم و (ب) دی‌ایمین-نیم‌متالوسن تیتانیم، زیرکونیم [۳۰].

است. ساختارهای شامل لیگاندها و فلزات به همراه استخلاف‌ها در شکل ۱۵ نشان داده شده‌اند. این کمپلکس‌ها در پلیمرشدن اتیلن و کوپلیمرشدن در مجاورت متیل‌آلومینوکسان استفاده شده‌اند. در ساختارهای شکل ۱۵-الف بیشترین فعالیت مربوط به ساختار دومرکزی نیکل آلفادی‌ایمینی-زیرکونوسنی بود (ترتیب فعالیت فلزات بخش دی‌ایمین: Ni>Pd>V>Zr>Ti) که تولید پلی‌اتیلن پهن تا دوقله‌ای کرده‌اند. پهن‌شدگی توزیع وزن مولکولی برای این کمپلکس‌ها ۷۴/۴۷-۳۹/۴۳ نیز در برابر تک‌مرکزی مشابه آن‌ها ۳/۹۳-۲/۸۹ گزارش شده است. محصول‌دهی کاتالیزورهای دومرکزی تقریباً دوبرابر متناظرهای تک‌مرکزی آن‌ها به‌دست آمده است. به‌طور مشابه، برای کاتالیزورهای آلفادی‌ایمینی-نیم‌متالوسنی نیز توزیع وزن مولکولی پهن تا دوقله‌ای با توجه به نوع فلز و استخلاف لیگاندها حاصل شده است که بین ۵۰/۷۸-۱۶/۷۸ در برابر تک‌مرکزی نیم‌متالوسنی آن‌ها (۳/۵۳-۳/۳۶) ارائه شده است. در این دسته، فعالیت تک‌مرکزی‌های نیم‌متالوسنی فراتر از دومرکزی آن‌ها گزارش شده است [۳۰].

نتیجه‌گیری

با توجه به گزارش‌ها و مطالعات انجام شده در باره انواع متعددی از ساختارهای کاتالیزورهای چندمرکزی با مراکز فلزی همسان و ناهمسان، توزیع وزن مولکولی پهن تا دوتایی و در کنار آن احتمال اثر مشارکت بین مراکز در ایجاد ریزساختار جدید نسبت به متناظرهای تک‌مرکزی آن‌ها از نتایج درخور توجه در این خانواده است. افزون بر این، وجود انواع پل‌ها با ساختارهای مختلف آثار الکترونی و فضایی و رابطه‌ای که این آثار با ایجاد پایداری و فاصله بین مراکز دارند باعث افزایش یا کاهش فعالیت کاتالیزوری، وزن مولکولی پلیمر و توزیع آن، شاخص‌های تک‌فضایی، گزینش‌پذیری، مقدار و نوع شاخه‌ها یا بدون تغییر ماندن مشخصه‌های کاتالیزوری و پلیمری شده است. به طور کلی، می‌توان تمام این موارد را به ساختار کاتالیزورها معطوف دانست که به ماهیت مراکز، لیگاندها و پل‌ها بازمی‌گردد.

مراجع

1. Kaminsky W. and Arndt M., Metallocenes for Polymer Catalysis, *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 143-187, 1997.
2. Delferro M. and Marks T.J., Multinuclear Olefin Polymerization Catalysts, *Chem. Rev.*, **111**, 2450-2485, 2011.
3. Horaceka M., Gyepesa R., Cisarovac I., Pinkasa J., Kubistaa J., and Lamac M., Intramolecular Activation of a Pendant Nitrile Group in Ti and Zr Metallocene Complexes, *J. Organomet. Chem.*,**787**, 56–64, 2015.
4. Spaleck W., Kuber F., Bachmann B., Fritze C., and Winter A., New Bridged Zirconocenes for Olefin Polymerization: Binuclear and Hybrid Structures, *J. Mol. Catal. A: Chem.,* **128**, 279-287, 1998.
5. Luo G., Luo Y., Hou Z., and Qu J., Intermetallic Cooperation in Olefin Polymerization Catalyzed by a Binuclear Samarocene Hydride: A Theoretical Study, *Organometallics*, **35**, 778-784, 2016.
6. Noh S.K., Kim J., Jung J., Ra C.S., Lee D.H., Lee H.B., Lee S.W., and Huh W.S., Syntheses of Polymethylene Bridged Dinuclear Zirconocenes and Investigation of their Polymerization Activities, *J. Organomet. Chem.*, **580**, 90-97, 1999.
7. Noh S.K., Kim S., Yang Y., Lyoo W.S., and Lee D.H., Preparation of Syndiotactic Polystyrene Using the Doubly Bridged Dinuclear Titanocenes, *Eur. Polym. J.*, **40**, 227-235, 2004.
8. Lee M.H., Kim S.K., and Do Y., Biphenylene-Bridged Dinuclear Group 4 Metal Complexes: Enhanced Polymerization Properties in Olefin Polymerization, *Organometallics*, **24**, 3618-3620, 2005.
9. Jungling S. and Mulhaupt R., Cooperative Effects in Binuclear Zirconocenes: Their Synthesis and Use As Catalyst in Propene Polymerization, *J. Organomet. Chem.*, **460**, 191-195, 1993.
10. Soga K., Ban H.T., and Uozumi T., Synthesis of a Dinuclear-ansa-Zirconocene Catalyst Having a Biphenyl Bridge and Application to Ethene Polymerization, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **128**, 273-278, 1998.
11. Jung J., Noh A.K., Lee D., Park S.K., and Kim H., Synthesis and Characterization of Group 4 Metallocene Complexes with Two Disiloxanediyl Bridges, *J. Organomet. Chem.*, **595**, 147-152, 2000.
12. Xu S., Dai X., Wu T., Wang B., Zhou X., and Weng L., Synthesis, Structure and Polymerization Catalytic Properties of Doubly Bridged Bis(cyclopentadienyl) Dinuclear Titanium and Zirconium Complexes, *J. Organomet. Chem.*, **645**, 212-

217, 2002.

13. Tian G., Wang B., Xu S., Zhou X., Liang B., Zhao L., Zou F., and Li Y., Ethylene Polymerization with Sila-Bridged Dinuclear Zirconocene Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 31-36, 2002.
14. Xu S., Feng Z.F., and Huang J.L., Synthesis of Double Silylene-bridged Binuclear Titanium Complexes and Their Use as Catalysts for Ethylene Polymerization, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **250**, 35-39, 2006.
15. Sheng X. and Jiling H., Asymmetric Binuclear Metallocene Complexes and Their Application for Olefin Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 2891–2900, 2013.
16. Sierra J.C., Huerander D., Hill M., Kehr G., Erker G., and Frohlich R., Formation of Dinuclear Titanium and Zirconium Complexes by Olefin Metathesis–Catalytic Preparation of Organometallic Catalyst Systems, *Chem. Eur. J.,* **9**, 3618-3622, 2003.
17. Xiao X., Sun J., Li X., Li H., and Wang Y., Binuclear Titanocenes Linked by the Bridge Combination of Rigid and Flexible Segment: Synthesis and Their Use As Catalysts for Ethylene Polymerization, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **267**, 86-91, 2007.
18. Xiao X.H., Sun J.Q., Li X., Wang Y.G., and Schumann H., Ethylene Polymerization with Novel Bridged Tri- and Tetranuclear Titanocene/MAO Systems, *Eur. Polym. J.*, **43**, 164-171, 2007.
19. Gorl C. and Alt H.G., The Combination of Mononuclear Metallocene and Phenoxyimine Complexes to Give Trinuclear Catalysts for the Polymerization of Ethylene, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 5727-5753, 2007.
20. Rimkus A.M. and Alt H.G., Di- and Trinuclear Zirconium Complexes as Catalysts for Ethylene Polymerization, *J. Organomet. Chem.*, **820**, 30-40, 2016.
21. MurrayR.E., Jayaratne K.C., Yang Q., Martin L., and Glass L., Nano-linked Heteronuclear Metallocene Catalyst Compositions and Their Polymer Products, *US Pat. 8,143,430 B2,* 2012.
22. Kuwabara J., Takeuchi D., and Osakada K., Early–late Heterobimetallic Complexes As Initiator for Ethylene Polymerization. Cooperative Effect of Two Metal Centers to Afford Highly Branched Polyethylene, *Chem. Commun.*, **36**, 3815-3817, 2006.
23. Kuwabara J., Takeuchi D., and Osakada K., Zr/Zr and Zr/Fe Dinuclear Complexes with Flexible Bridging Ligands. Preparation by Olefin Metathesis Reaction of the Mononuclear Precursors and Properties as Polymerization Catalysts, *Organometallics*, **11**, 2705-2712, 2005.
24. Diamond G.M., Chernega A.N., and Mountford P., Green M.L.H., New Mono- and Bi-nuclear ansa-Metallocenes of Zirconium and Hafnium as Catalysts for the Polymerization of Ethene and Propene, *Dalton Trans.*, **6**, 921-938, 1996.
25. Yan X.F., Chernega A., Green M.L.H., Sanders J., Souter J., and Ushioda T., Homo- and Hetero-Binuclear Ansa-Metallocenes of the Group 4 Transition Metals as Homogeneous co-Catalysts for the Polymerization of Ethene and Propene, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **128**, 119-141, 1998.
26. Green M.L.H. and Popham N.H., Synthesis of Heterobinuclear Metallocenes Containing Bridging ansa-Bis-η-cyclopentadienyl Ligands, *Dalton Trans.*, **7**, 1049-1060, 1999.
27. Kuwabara J., Takeuchi D., and Osakada K., Synthesis and Properties of Zr–Co Heterodinuclear Complexes with Bridging Bis(cyclopentadienyl) Ligand, *J. Organomet. Chem.,* **690**, 269-275, 2005.
28. Mitani M., Oouchi K., Hayakawa M., Yamada T., and Mukaiyama T., Olefin Polymerization Catalyzed by Homoor Heterobimetallic Zirconocene Complex/Methylaluminoxane System, *Polym. Bull.*, **35**, 677-682, 1995.
29. Huang J., Feng Z., Wang H., Qian Y., Sun J., Xu Y., Chen W., and Zheng G., Synthesis of Hetero-Bimetallic Metallocene Complexes and their Catalytic Activities for Ethylene Polymerization, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **189**, 187-194, 2002.
30. Alshammari H. and Alt H.G., Multinuclear Metallocene Catalyst Compound for Olefin Polymerization and Copolymerization and Method for Making Thereof, *US Pat. 296455 Al,* 2014.