

Polymerization
Quarterly, 2024
Volume 13, Number 4
Pages 3-14
ISSN: 2252-0449

Coordination Copolymerization of Polar Monomers with Olefins: Investigation of Problems and Solutions

Zahra Issaabadi, Hassan Arabi*, Majid Karimi, and Roghieh Jamjah

Department of Polymerization Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI),
P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 22 July 2022, Accepted: 16 December 2022

Abstract

Controlled copolymerization of polar monomers with coordination catalysts is one of the most important challenges of academia and industry. Polar monomers have two different coordination states σ and π . If the σ coordination complex is formed, the active center is closed (or poisoned). For correct insertion, first the monomer must be attached to the metal center in the π state. How the polar comonomer inserts to the growing polymer chain is one of the most important factors affecting the behavior of the catalyst. In some cases, the interaction between the polar group and the metal center leads to irreversible poisoning of the catalyst. In other cases, although the presence of polar comonomer reduces the activity of the catalyst, it does not stop the polymerization and the process continues at a low speed. One of the most important issues in coordination copolymerization is the low percentage of comonomer insertion to the chain. In fact, polar monomers may be less inclined to participate in the reaction than non-polar ones, and more homopolymer is formed. During the polymerization process, a series of side reactions may occur that lead to the production of catalytically neutral products and reduce the activity of the catalyst. Meanwhile, polar comonomers can cause irreversible deactivation of the catalyst by performing side reactions. Another problem that must be taken care of during the copolymerization of non-polar olefins with polar monomers is to perform polymerization in a way other than the coordination method, which will lead to the production of completely different products. In this article, some important strategies have been reviewed in order to overcome the existing problems in coordination copolymers.

Key Words

coordination polymerization,
copolymerization,
olefin,
polar monomer,
catalyst poisoning

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

کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی مونومرهای قطبی با اولفین‌ها: بررسی مشکلات و راه‌حل‌ها

زهرا عیسی‌آبادی، حسن عربی، مجید کریمی، رقیه جم‌جاه

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۱/۴/۳۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۲۵

کوپلیمر شدن کنترل شده مونومرهای قطبی با کاتالیزگرهای کوئوردیناسیونی از مهم‌ترین چالش‌های دانشگاه و صنعت است. مونومرهای قطبی دارای دو حالت کوئوردیناسیونی مختلف σ و π هستند. در صورتی که کمپلکس کوئوردیناسیونی σ تشکیل شود، مرکز فعال بسته (یا مسموم) می‌شود. برای جای‌گذاری صحیح، ابتدا باید مونومر در حالت π به مرکز فلزی متصل شود. نحوه ورود کومونومر قطبی به زنجیر پلیمر در حال رشد از مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر رفتار کاتالیزگر است. در مواردی برهم‌کنش گروه قطبی و مرکز فلزی به مسمومیت برگشت‌ناپذیر کاتالیزگر منجر می‌شود. در سایر موارد اگرچه وجود کومونومر قطبی سبب کاهش فعالیت کاتالیزگر می‌شود، اما موجب توقف پلیمر شدن نمی‌شود و فرایند با سرعت کم ادامه می‌یابد. یکی دیگر از مسائل مهم در کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی، درصد کم ورود کومونومر به زنجیر است. در واقع ممکن است مونومرهای قطبی نسبت به غیرقطبی تمایل کمتری برای شرکت در واکنش داشته باشند و بیشتر هوموپلیمر تشکیل شود. طی فرایند پلیمر شدن ممکن است مجموعه‌ای از واکنش‌های جانبی رخ دهد که به تولید محصولات خنثی از نظر کاتالیزی و کاهش فعالیت کاتالیزگر استفاده شده منجر شود. در این میان، کومونومرهای قطبی می‌توانند با انجام واکنش‌های جانبی موجب غیرفعال شدن برگشت‌ناپذیر کاتالیزگر شوند. یکی دیگر از مشکلاتی که هنگام کوپلیمر شدن اولفین‌های غیرقطبی با مونومر قطبی باید مراقب آن بود، انجام پلیمر شدن به روشی غیر از روش کوئوردیناسیونی است که سبب تولید محصولات کاملاً متفاوتی می‌شود. در این مقاله، چند راهبرد مهم به‌منظور غلبه بر مشکلات موجود در کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی بررسی شده است.

چکیده



زهرا عیسی‌آبادی



حسن عربی



مجید کریمی



رقیه جم‌جاه

واژگان کلیدی

پلیمر شدن کوئوردیناسیونی،
کوپلیمر شدن،
اولفین،
مونومر قطبی،
مسمومیت کاتالیزگر

مقدمه

علم پلیمر از علوم بسیار جوان است که طی پنجاه سال گذشته نسبت به سایر رشته‌های علمی توسعه بیشتری یافته است. مقاومت شیمیایی زیاد، ارزانی، سبکی و خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب از جمله دلایل جایگزینی مواد پلیمری با فلزات و غیرفلزات است. رشد سریع این علم ناشی از کاربردهای فراوان پلیمرها در ابعاد مختلف زندگی بشر بوده است. در میان گروه‌های مختلف پلیمری، پلی‌اولفین‌ها گروه بزرگی هستند که به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب کاربردهای گسترده‌ای در سطح جهان پیدا کرده‌اند. آن‌ها توانسته‌اند تعادل خوبی بین هزینه، کاربرد و سازگاری با محیط زیست به وجود آورند. از این رو، پلیمرشدن اولفین‌ها و تهیه پلیمرهایی با ساختار مولکولی و خواص مختلف به یکی از مهم‌ترین زمینه‌های پژوهشی تبدیل شده است [۱].

پلی‌اولفین‌های ساده که هیچ گروه عاملی در ساختار آن‌ها وجود ندارد، از خواص سطحی خوبی مانند رنگ‌پذیری، چسبندگی، چاپ‌پذیری برخوردار نیستند، بدین دلیل عامل‌دار کردن پلی‌اولفین‌ها بسیار حائز اهمیت است. تنها با ورود گروه‌های عاملی قطبی به ساختار پلی‌اولفین‌ها می‌توان کاربرد آن‌ها را گسترده‌تر کرد. گروه عاملی در ساختار پلی‌اولفین‌ها می‌تواند در مکان‌های مختلف قرار گیرد و بسته به موقعیت قرارگیری ریزساختارهای مختلف و خواص متفاوت ایجاد کند [۲].

در حال حاضر، برای کنترل پلیمرشدن اتیلن و مونومرهای قطبی از دو روش پلیمرشدن جای‌گیری کوئوردیناسیونی (coordination insertion polymerization, CIP) و پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده (CRP) استفاده می‌شود. در روش CRP کوپلیمرشدن α -اولفین‌ها با تعدادی از مونومرهای قطبی با فنون پلیمرشدن‌های انتقال افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT)، رادیکالی انتقال اتم (ATRP)، با واسطه نیتروکسید (nitroxide-mediated polymerization, NMP) و رادیکالی با واسطه آلی فلزی (organometallic-mediated radical polymerization, OMRP) با موفقیت انجام شده است [۳، ۴]. از مشکلات اصلی استفاده از این روش‌ها مقدار کم اولفین وارد شده به زنجیر پلیمر به دلیل اختلاف زیاد در نسبت فعالیت مونومرهاست. مقدار اولفین وارد شده به زنجیرهای پلیمر در روش CIP، برخلاف روش CRP زیاد است. از جمله مشکلات CIP این است که عمده کاتالیزگرهای موجود مثل کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا و متالوسن با مونومرهای قطبی مسموم می‌شوند. با افزایش مقدار مونومر قطبی در خوراک، فعالیت کاتالیزگر و وزن مولکولی پلیمرهای تولیدی بسیار کاهش می‌یابد یا در موارد شدیدتر به‌ویژه

برای کاتالیزگرهای فلزات واسطه اول ابتدایی، پلیمرشدن متوقف می‌شود. افزون بر این، کاتالیزگرهای مزبور از لحاظ ریزساختار نیز بیشتر ساختار خطی ایجاد می‌کنند. این در حالی است که هم‌اکنون ساختارهای غیرخطی مانند درخت‌سان، پرشاخه و حلقوی برای کاربردهای متنوع مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین، توسعه کاتالیزگرهای برپایه فلزات واسطه با هدف دستیابی به پلیمرهایی با ساختارهای جدید از اهمیت خاصی برخوردار است. با توجه به محدودیت‌های کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا و متالوسن، پژوهش‌ها بر کاتالیزگرهای فلزات واسطه آخر انتهایی (LTM) متمرکز شده است. این کاتالیزگرها به علت الکترون‌دوستی کمتر فلز مرکزی آن‌ها، گزینه مناسبی برای پلیمرشدن مونومرهای قطبی هستند [۵].

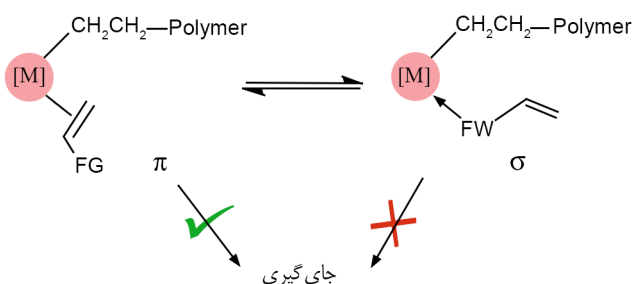
بحث

مشکلات کوپلیمرشدن کوئوردیناسیونی اولفین‌های غیرقطبی با مونومرهای قطبی

کوپلیمرشدن کنترل‌شده مونومرهای قطبی با کاتالیزگرهای کوئوردیناسیونی به دلیل بروز مشکلاتی از قبیل مسموم شدن کاتالیزگر با مونومر قطبی، تمایل کم مونومرهای قطبی برای شرکت در واکنش، ایجاد حالت‌های خفته (شکل‌گیری گونه‌های کمتر فعال)، غیرفعال شدن بازگشت‌ناپذیر کاتالیزگر و واکنش‌های پلیمرشدن رقابتی نامطلوب به موضوعی چالش‌برانگیز تبدیل شده است. از این رو به منظور مقابله با مشکلات و ارائه راه‌حل‌های مناسب، کسب شناخت دقیقی از مسائل موجود در این زمینه ضروری است.

مسموم شدن کاتالیزگر با مونومر قطبی

مونومرهای قطبی دارای دو حالت‌های کوئوردیناسیونی مختلف σ و π هستند (شکل ۱). برای جای‌گیری صحیح، ابتدا باید مونومر



شکل ۱- حالت‌های کوئوردیناسیونی σ و π در مونومرهای قطبی [۶].

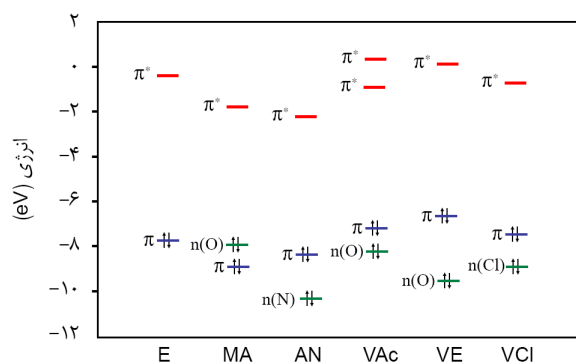
الکترون (حاوی اوربیتال‌های پرنرژی π در پیوند $C=C$) هستند، حالت کوئوردیناسیونی π غالب است. در مقابل، زمانی که گروه‌های الکترون‌کشنده به‌طور مستقیم به پیوند $C=C$ متصل باشند، با کاهش خاصیت الکترون‌دهندگی پیوند π ، باعث ارجحیت حالت کوئوردیناسیونی σ می‌شوند. به‌عنوان مثال در متیل‌آکریلات وجود جفت‌الکترون‌های ناپیوندی اتم اکسیژن سبب کاهش انرژی π پیوند $C=C$ می‌شود. در این حالت پیوند $C=C$ به‌دلیل کمبود الکترون، قابلیت الکترون‌دهندگی اندکی دارد. در نتیجه، اوربیتال‌های خالی و کم‌انرژی π^* این پیوند، تمایل بیشتری برای پذیرفتن الکترون از مرکز فلزی دارد. بنابراین، متیل‌آکریلات با توجه به خواص مرکز فلزی گاهی می‌تواند حالت کوئوردیناسیونی π و گاهی σ را انتخاب کند [۹].

تعیین نوع اتصال کار ساده‌ای نیست و باید افزون بر انرژی اوربیتال‌های مولکولی مرزی، قابلیت اوربیتال‌ها برای هم‌پوشانی مناسب را نیز در نظر گرفت. هم‌پوشانی اوربیتال‌ها در هر مونومر با توجه به شکل و کشش اوربیتال‌های آن مونومر متفاوت است. به‌عنوان مثال در مونومرهایی مانند نیتریل‌ها که گروه عاملی حاوی اتم نیتروژن است، به‌دلیل تمایل زیاد اتم‌های فلزی برای گرفتن جفت‌الکترون‌های ناپیوندی اتم نیتروژن، حالت کوئوردیناسیونی σ در اولویت است [۱۰]. این در حالی است که در ترکیباتی مانند هیدروکربن‌های هالوژن‌دار، زوج‌الکترون‌های ناپیوندی برهم‌کنش‌های بسیار ضعیفی با عناصر واسطه برقرار می‌کنند. بدین دلیل محاسبات نشان می‌دهد با وجود سطح انرژی بسیار کمتر زوج‌الکترون‌های ناپیوندی اتم نیتروژن در آکریلونیتریل نسبت به اوربیتال π پیوند $C=C$ و اوربیتال‌های زوج‌الکترون‌های وینیل کلرید، حالت کوئوردیناسیونی σ در آکریلونیتریل و π در وینیل کلرید ترجیح داده می‌شود (شکل ۲) [۸]. سازگاری مونومرهای قطبی با حالت کوئوردیناسیونی π از الگوی زیر پیروی می‌کند:

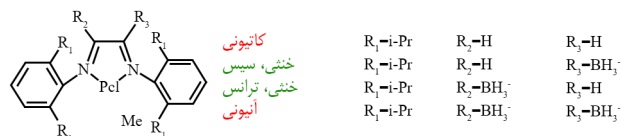
وینیل‌اترها و هالیدها < وینیل‌استرها > آکریلات‌ها < آکریلونیتریل‌ها > بار الکتریکی کاتالیزگر هم بسیار حائز اهمیت است. شکل ۳ نوعی کاتالیزگر α -دی‌ایمین را در سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی نشان می‌دهد [۱۱]. طبق گزارش زیگلر و همکاران، وقتی بار شبکه از +۱ به -۱ کاهش می‌یابد، تمایل کمپلکس پالادیم به حالت کوئوردیناسیونی π به‌شدت افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، حالت کوئوردیناسیونی غالب در کاتالیزگرهای دارای بار الکتریکی خنثی، π است، زیرا این کاتالیزگرها تمایل بیشتری برای الکترون‌دهندگی به اوربیتال‌های π^* لیگاند را دارند. در حالی که در کاتالیزگرهای کاتیونی همچون مشتقات کاتیونی α -دی‌ایمین به‌دلیل کمبود

در حالت π به مرکز فلزی متصل شود. در صورتی که کمپلکس کوئوردیناسیونی σ تشکیل شود، مرکز فعال مهار (یا مسموم) می‌شود. این مسمومیت مانع از ورود مونومر به زنجیر و ادامه فرایند پلیمر شدن می‌شود. مسمومیت کاتالیزگر با کمپلکس‌های σ می‌تواند برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر باشد. کاتالیزگرهای حاوی فلزات واسطه انتهایی به‌دلیل اکسیژن‌دوستی کمتر، حساسیت کمتری نسبت به مونومرهای قطبی دارند و واکنش‌های تشکیل کمپلکس در آن‌ها بازگشت‌پذیر است. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربوکسیلات‌ها، اترها و استرها به‌طور برگشت‌پذیر به مراکز فعال فلزات واسطه انتهایی متصل می‌شوند. در واقع کمپلکس‌های σ تشکیل‌شده در این کاتالیزگرها به‌راحتی می‌توانند به حالت π ایزومر شده یا با اولفین‌های غیرقطبی جایگزین شوند و بدین ترتیب واکنش کوپلیمر شدن ادامه می‌یابد. هرچند این واکنش‌های بازگشت‌پذیر باعث کاهش فعالیت کاتالیزگر می‌شوند، اما مانع از ادامه فرایند کوپلیمر شدن نمی‌شوند و اثری بر نسبت کومونومر وارد شده به زنجیر ندارند. در مراکز فعالی که اسید لوئیس قوی محسوب می‌شوند، مانند کاتالیزگرهای مرسوم زیگلر-ناتا، وجود مونومرهای قطبی سبب تشکیل بازگشت‌ناپذیر کمپلکس‌های σ و مسموم شدن کاتالیزگر می‌شوند [۶،۷].

انتخاب حالت کوئوردیناسیونی σ یا π به شکل و انرژی اوربیتال‌های مولکولی مرزی (FMO) مونومر وینیلی (پیوند $C=C$) و عوامل قطبی بستگی دارد. شکل ۲، انرژی اوربیتال‌های مولکولی مرزی چند مونومر وینیلی قطبی را نشان می‌دهد [۸]. در پلیمر شدن کوئوردیناسیونی معمولاً جای‌گذاری مونومر در کاتالیزگر براساس کمبود الکترون مرکز فلزی انجام می‌شود. به عبارت دیگر، مرکز فلزی تمایل دارد برای جبران کمبود الکترون از اوربیتال‌های پرشده مونومر که انرژی بیشتری دارند، الکترون دریافت کند. بنابراین در مونومرهایی مانند وینیل‌اترها و آمین‌ها که غنی از



شکل ۲- انرژی اوربیتال‌های مرزی برخی از مونومرهای قطبی [۸].



شکل ۳- کاتالیزگرهای کاتیونی، ختشی و آنیونی پالادیم (II) آلفا-دی ایمین [۱۱].

الکترون، خاصیت الکترون دهنده گی کاهش می یابد.

تمایل کم مونومرهای قطبی برای شرکت در واکنش

یکی از مهم ترین مسائل در کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی، درصد کم ورود کومونومر به زنجیر است. حتی در مواردی ممکن است تنها هوموپلیمر شدن انجام شود و کومونومر قطبی هیچ مشارکتی نداشته باشد. در واقع، مونومرهای قطبی نسبت به مونومر غیرقطبی، به ویژه اتیلن، تمایل کمتری برای شرکت در واکنش دارند. نسبت مشارکت و سرعت جای گیری کومونومرها با استفاده از مدل Curtin-Hammett مطالعه می شود. شکل ۴، بررسی این مدل در کوپلیمر شدن اتیلن و متیل آکریلات را نشان می دهد. سرعت ورود مونومرها به زنجیر با K_{ins} ، سرعت مشارکت نسبی مونومر و کومونومر با K_{eq} و نسبت غلظت کومونومر به مونومر با $[MA]/[Ethene]$ نشان داده شده است. هرچه نسبت کومونومر در خوراک ورودی بیشتر شود، سهم مشارکت کومونومر نیز افزایش می یابد، اما این روند همیشه صعودی نیست. افزایش بیشتر کومونومر سبب کاهش فعالیت کاتالیزگر و توقف پلیمر شدن می شود. به طور کلی بررسی های انجام شده نشان می دهند، مونومرهای آزاد و کوئوردیناسیونی به سرعت جابه جا می شوند. از آنجا که اتیلن نسبت به متیل آکریلات خاصیت الکترون دهنده گی بیشتر و اندازه کوچک تری دارد، می تواند برهم کنش قوی تری با پالادیم برقرار کند. البته این مزیت اتیلن به عنوان مونومر غیرقطبی با سرعت ورود بیشتر متیل آکریلات به مرکز کوئوردیناسیونی

جبران می شود. در واقع، آلکان هایی مانند متیل آکریلات به دلیل کمبود الکترون سریع تر وارد مرکز فلزی می شوند اما کوئوردیناسیون ضعیف تری با آن برقرار می کنند. بدین دلیل، مقدار اتیلن وارد شده به زنجیر طی این نوع کوپلیمر شدن بیشتر است [۱۱].

طبق این قاعده زمانی که سرعت جابه جایی مونومر آزاد و مونومر کوئوردیناسیونی زیاد باشد، نسبت مقدار اتیلن و متیل آکریلات وارد شده به زنجیر برابر با نسبت اتیلن و متیل آکریلات موجود در محیط یا کوئوردیناسیونی به مرکز کاتالیزگر نخواهد بود و با توجه به میزان انرژی نسبی حالت های گذرا تعیین می شود.

مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی Brookhart درباره سامانه های پالادیم آلفادی ایمین نشان می دهد که پس از برهم کنش اتیلن با کاتالیزگر و تشکیل کمپلکس پایدار π ، وقوع دو حالت زیر محتمل است:

- تأمین سد انرژی ΔG_{E}^{++} و جای گیری اتیلن و

- تعویض لیگاند اتیلن و تشکیل کمپلکس π با کومونومر قطبی و

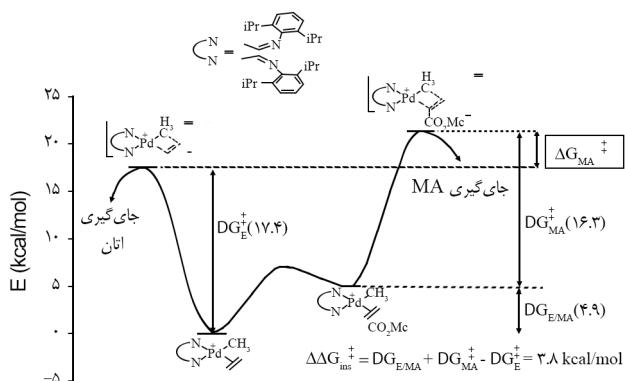
تأمین سد انرژی مجموع $\Delta G_{E/Como}$ و ΔG_{Como}^{++}

در واقع نسبت سرعت مشارکت مونومرها وابسته به تأمین انرژی ΔG_{ins} است که تفاوت میان سد انرژی آنهاست (شکل ۵). این مقدار برای متیل آکریلات ۳/۸ kcal/mol است که این مقدار برابر با زمانی است که ۵٪ از کومونومر قطبی در شرایط واقعی کوپلیمر شدن مشارکت کرده باشد [۸].

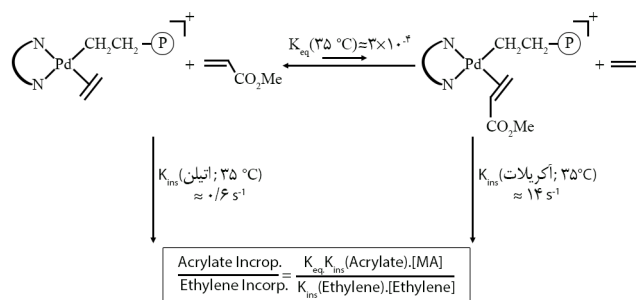
در سامانه های نیکلی مانند کاتالیزگرهای آلفادی ایمین کاتیونی درصد مشارکت کومونومر قطبی با مرکز نیکل کمتر از مرکز پالادیمی است. زیرا سد انرژی جای گیری در مرکز نیکلی کمتر است، بنابراین در سامانه های مزبور تفاوت سرعت جای گیری اتیلن و متیل آکریلات کمتر است [۱۲].

ایجاد حالت های خفته

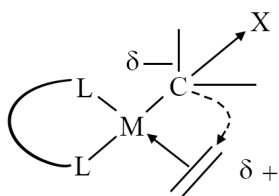
نحوه ورود کومونومر قطبی به زنجیر پلیمر در حال رشد یکی



شکل ۵- انرژی آزاد برای جای گیری رقابتی اتیلن و متیل آکریلات [۸].



شکل ۴- مدل Curtin-Hammett برای کنترل کومونومر وارد شده به زنجیر [۱۱].



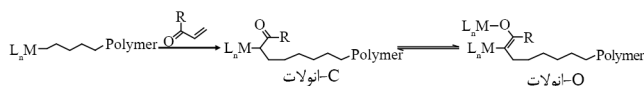
شکل ۷- جای گیری مونومر در پیوند فلز-کربن عامل دار شده در موقعیت α [۸].

افزون بر مشکلات کوئوردیناسیون انولات‌ها، اتصال یک گروه الکترونکشان به کربن کوئوردیناسی با فلز نیز می‌تواند باعث پایداری اتصال فلز-کربن و کاهش واکنش پذیری آن نسبت به واحدهای مونومری جدید شود. در این حالت، ورود اولفین به مرکز فلزی می‌تواند از طریق حمله هسته دوستی آلکیل متصل به فلز به آلکن کوئوردیناسی انجام شود (شکل ۷). بنابراین از بین رفتن چگالی الکترونی اطراف کربن α ، باعث کاهش خاصیت هسته دوستی آن و در نتیجه افزایش سد انرژی در برابر ورود آن به زنجیر از طریق مرکز فلزی می‌شود [۸، ۱۴].

غیرفعال شدن بازگشت ناپذیر کاتالیزگر

به‌طور کلی، ممکن است طی فرایند پلیمر شدن کوئوردیناسیونی مجموعه‌ای از واکنش‌های جانبی رخ دهد که به تولید محصولات خنثی از نظر کاتالیزی و کاهش فعالیت کاتالیزگر به کاررفته منجر شود. در این میان، کومونومرهای قطبی می‌تواند با انجام واکنش‌های جانبی موجب غیرفعال شدن برگشت ناپذیر کاتالیزگر شوند.

یکی دیگر از مواردی که باعث غیرفعال شدن برگشت ناپذیر کاتالیزگرها می‌شود، اتصال مستقیم جانشین‌های الکترونکشان چون استرها، تراها یا وینیل کلریدها ($-OR$ ، $-Cl$ و $-OCOR$) X به گروه وینیلی است. ورود این‌گونه مونومرها به زنجیر باعث انتقال جانشین X به‌جز در حال انتشار می‌شود. بنابراین، ناجوراتم موجود از طریق فرایند مشابه با فرایند حذف β -هیدرید به‌وسیله مرکز فلزی جذب می‌شود. در مقایسه با حذف β -هیدرید، جذب ناجوراتم بازگشت ناپذیر بوده و باعث جایگزینی پیوند فعال فلز-کربن ($M-C$) با پیوند غیرفعال فلز-ناجوراتم ($M-X$) می‌شود. افزون بر این، تشکیل پیوند قوی $M-X$ و واکنش جذب β -هالید از نظر ترمودینامیکی مطلوب است، بدین دلیل وینیل‌ها لیدها برای این نوع کاتالیزگرهای سمی قوی محسوب می‌شوند. ناجوراتم را می‌توان به‌طور مستقیم از طریق جای گیری $2,1$ مونومر و حذف $\beta-X$ حذف کرد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود،

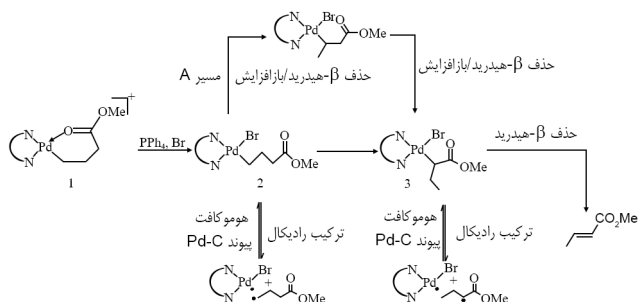


شکل ۶- اتصالات C-انولات و O-انولات تشکیل شده پس از جای گیری اولفین حاوی جانشین کربونیل [۸].

از مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر رفتار کاتالیزگر است. در مواردی برهم‌کنش گروه قطبی و مرکز فلزی به مسمومیت برگشت ناپذیر کاتالیزگر منجر می‌شود. در سایر موارد اگرچه وجود کومونومر قطبی سبب کاهش فعالیت کاتالیزگر می‌شود، اما موجب توقف پلیمر شدن نمی‌شود و فرایند با سرعت کم ادامه می‌یابد. این کاهش فعالیت ناشی از کوئوردیناسیون گروه قطبی متصل به زنجیر پلیمری با مرکز فلزی و جلوگیری از ورود مونومرهای جدید به زنجیر است. در صورتی که جای گیری مونومر قطبی از نوع $1,2$ باشد، گونه‌های آلکیل فلزی تشکیل می‌شوند که در آن‌ها گروه عاملی به کربنی متصل بوده و با فلز کوئوردیناسیون شده است.

تشکیل چنین ترکیبات حد واسطی باعث کاهش فعالیت نسبت به زمانی می‌شود که آلکیل‌های فلزی فاقد گروه عاملی هستند. هنگامی که گروه عاملی دارای جزء کربونیلی (CO_2R یا COR) باشد، حد واسط تشکیل شده پس از جای گیری یک انولات فلزی است. اتصال انولات‌ها به فلز هم می‌تواند از طریق اکسیژن (اکسیژن-انولات) و هم از طریق کربن (کربن-انولات) انجام شود (شکل ۶). اگر مرکز فلزی خاصیت اکسیژن دوستی داشته باشد، انولات از اتم کربن به اتم اکسیژن منتقل می‌شود. با وجود آنکه O-انولات‌ها می‌توانند مونومرهای قطبی را از طریق سازوکار کوئوردیناسیون هوموپلیمر کنند، اما در پلیمر شدن اولفین‌ها غیرفعال‌اند [۸، ۱۳].

فلزات واسطه انتهایی برخلاف فلزات ابتدایی اغلب کوئوردیناسیون کربنی را ترجیح می‌دهند. بر این اساس، $Pd(II)$ تمایل بیشتری به کوئوردیناسیون کربنی دارد. در حالی که $Ni(II)$ حالت بینابین دارد و در برخی موارد مانند کتون‌ها تمایل به کوئوردیناسیون با اتم اکسیژن و در سایر موارد مانند مشتقات نیتریلی یا استری تمایل به کوئوردیناسیون با اتم کربن دارد. گفتنی است، کاتالیزگرهای نیکلی با تشکیل انولات غیرفعال نمی‌شوند. زیرا تنها مقادیر کمی از آن تشکیل انولات می‌دهد و حالت‌های کوئوردیناسیون آن با کربن و اکسیژن به‌آسانی قابل تبدیل به یکدیگر هستند. البته تنها راه تشکیل آلکیل‌های غیرواکنشی که در موقعیت α عامل دار شده‌اند، جانشینی $1,2$ نیست، بلکه احتمال دارد، حتی در مواقعی که جانشینی از نوع $2,1$ باشد، مرکز فلزی در طول زنجیر پلیمر جابه‌جا شده و در مجاورت یک گروه قطبی قرار گیرد [۸].



شکل ۹- شکست پیوند پالادیم-کربن در کمپلکس‌های آلکیل پالادیم آلفادی‌ایمین [۱۶].

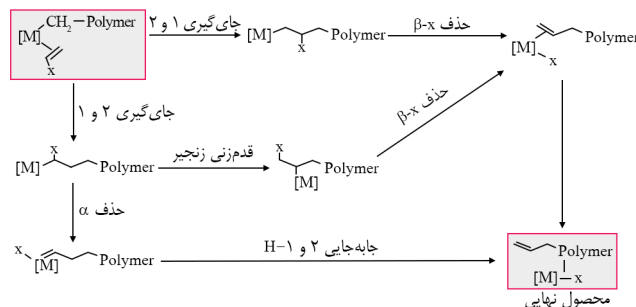
اکسایش-کاهش را دارند، می‌توانند شکل‌های شیمیایی مختلف از جمله رادیکال آزاد داشته باشند. حتی فلز پالادیم و کمپلکس‌های آن هم از این قاعده مستثنی نیستند. به‌طور مثال، Chen و همکار در پژوهش‌های جالبی تشکیل رادیکال‌های آزاد در اثر شکست پیوند Pd-C را بررسی کردند (شکل ۹). نتایج مطالعات آن‌ها نشان می‌دهد، اگر متیل‌آکریلات در واکنش وجود داشته باشد، رادیکال‌ها باعث آغاز پلیمر شدن رادیکالی می‌شوند [۱۶].

مونومرهایی چون وینیل‌متیل‌اتر و وینیل‌اترها به‌دلیل غنی بودن از الکترون به‌راحتی از طریق سازوکار کاتیونی پلیمر می‌شوند. اگر برای پلیمر شدن این نوع مونومرها از کاتالیزگرهای کاتیونی مانند مشتقات پالادیم آلفادی‌ایمین استفاده شود، سازوکار غالب از نوع رادیکالی خواهد بود. برای حل این مشکل می‌توان از کاتالیزگرهایی چون کمپلکس‌های پالادیم (فسفینوسولفونات) استفاده کرد که از لحاظ الکتریکی خنثی هستند. از این رو، با وجود این کاتالیزگرها سازوکار غالب کوئوردیناسیونی خواهد بود [۱۷].

نکته درخور توجه این است که برای جلوگیری از واکنش‌های رادیکال آزاد هم‌زمان با پلیمر شدن کوئوردیناسیونی نمی‌توان از ترکیباتی استفاده کرد که گونه‌های رادیکالی را به دام می‌اندازند. زیرا این ترکیبات می‌توانند با کمپلکس‌های هیدریدی واکنش دهند که حدواسط‌های اصلی در پلیمر شدن کوئوردیناسیونی هستند. در این راستا، توجه به احتمال واکنش بین آلکیل‌های آلومینیم مانند متیل‌آلومینوکسان با ترکیباتی مانند ۶،۶،۲،۲-تترامتیل-۱-پیریدینیل‌اکسی (TEMPO) نیز مسئله‌ای حائز اهمیت است.

راه‌های رفع مشکلات کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی اولفین‌های غیر قطبی با مونومرهای قطبی

به‌منظور غلبه بر مشکلات موجود در کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی چند راهبرد مهم بررسی شده است که عبارت از طراحی کوئوردیناسیونی



شکل ۸- سازوکار شکست برگشت‌ناپذیر ناجوراتم از طریق جای‌گیری ۱،۲ و ۲،۱ و وینیل‌های عامل‌دار شده [۸،۱۵].

محصول جای‌گیری ۱،۲ و ۲،۱ مونومر یکسان است. بنابراین، برای غیرفعال شدن کاتالیزگر جای‌گیری ۲،۱ مونومر الزامی نیست. هنگامی که جای‌گیری ۱،۲ انجام می‌شود، کمپلکس آلفا‌هالوآلکیل از طریق حذف $\alpha-X$ به ترکیب آلکیلیدن تبدیل شده که با تغییر مکان ۲،۱ هیدروژن محصول نهایی تولید می‌شود. در حالتی دیگر، تغییر مکان جزء فلزی باعث می‌شود تا ابتدا محصولات جای‌گیری ۱،۲ به ترکیبات β -هالوآلکیل تغییر آرایش دهند و سپس از طریق حذف $\beta-X$ محصول نهایی تشکیل شوند [۸،۱۵].

واکنش‌های پلیمر شدن رقابتی نامطلوب

یکی دیگر از مشکلاتی که هنگام کوپلیمر شدن اولفین‌های غیر قطبی با مونومر قطبی باید به آن توجه داشت، انجام پلیمر شدن با روشی غیر از روش کوئوردیناسیونی است که به تولید محصولات کاملاً متفاوتی منجر می‌شود. هنگام کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی مونومرهای فعالی مانند آکریلات‌ها، وینیل‌اترها یا وینیل‌هالیدها امکان وقوع پلیمر شدن با سازوکارهای رادیکال آزاد یا کاتیونی نیز وجود دارد. توقف چنین واکنش‌های جانبی که هم‌زمان با کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی رخ می‌دهند کار دشواری است، به‌ویژه هنگامی که سرعت فرایند کوپلیمر شدن کم باشد. از راه‌های تشخیص نوع سازوکار، بررسی ترکیب درصد کوئوردیناسیونی معمولاً درصد کوئوردیناسیونی وارده شده به زنجیر در فرایند رادیکالی بسیار بیشتر از کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی است. افزون بر این، امکان تشکیل هوموپلیمر هم وجود دارد که ممکن است این هوموپلیمرها مشابه کوپلیمرهای با درصد کم کوئوردیناسیونی به‌نظر برسند. برای شناسایی سازوکار و محصولات پلیمر شدن می‌توان اجزای مختلف واکنش‌های انجام شده به روش کوئوردیناسیونی و رادیکال آزاد را از طریق استخراج ته‌نشین و گزینشی جداسازی کرد. از آنجا که ترکیبات فلزات واسطه قابلیت انجام واکنش‌های

از جابه‌جایی مرکز فلزی به این گروه حل شد (کومونومر ۳).
کوپلیمر شدن اتیلن با سایر کومونومرهای قطبی (۶ و ۷) مانند اپوکسیدها با این روش، بدون ایجاد مشکل در فعالیت کاتالیزگر انجام شد. جابه‌جایی گروه OR با گروه حجیم‌تر سیلوکسی (۴) نیز به‌عنوان راه‌حل دیگری برای جلوگیری از کاهش فعالیت با وجود کومونومر قطبی مطرح شده است. حتی گونه‌های کربوهیدراتی ممانعت‌شده با گروه‌های سیلیلی (۸) نیز قابلیت کوپلیمر شدن با اتیلن با استفاده از این کاتالیزگرها را دارند و با کاهش مجدد گروه‌های عاملی این کوپلیمر پس از پلیمر شدن، کوپلیمر زیستی اتیلن و مونوساکارید به‌دست می‌آید.

فعال سازی کاتالیزگر

معمولا در فرایند پلیمر شدن کوئوردیناسیونی برای فعال سازی کاتالیزگر از یک اسید لوئیس مانند مشتقات آلومینیم یا بور به‌عنوان کمک‌کاتالیزگر استفاده می‌شود. معمولا این نوع کاتالیزگرها با استفاده از ترکیب مناسب فلز و لیگاندهای آزاد و به‌طور درجا سنتز می‌شوند. در این روش به‌دلیل تبدیل بخشی از لیگاندها و ترکیب فلزی به مراکز فعال کاتالیزگری، فعالیت کاتالیزگر محدود می‌شود. بنابراین به‌نظر می‌رسد، استفاده از گونه‌های کاتالیزی آلی فلزی تک‌جزئی راه‌حل مناسب‌تری باشد [۸].

استفاده از مرکز فلزی مناسب

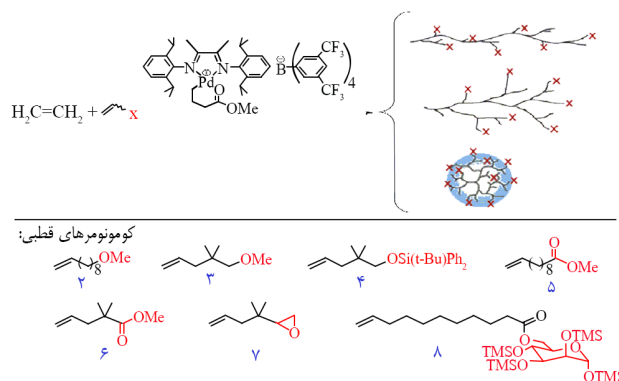
انتخاب نوع فلز یکی از کلیدی‌ترین پارامترهای طراحی کاتالیزگر است. پس از آنکه مشخص شد، کاتالیزگرهای برپایه Pd و Ni قابلیت خوبی برای پلیمر شدن اولفین‌ها دارند، تلاش‌های گسترده‌ای در زمینه شناخت سایر فلزات دارای این قابلیت انجام گرفت. نکته مهم در فرایند کوپلیمر شدن، سازگاری فلز موجود در کاتالیزگر با گروه عاملی قطبی بوده که این ویژگی مختص فلزات واسطه انتهایی است. هرچند به‌جز Ni و Pd عناصر دیگری مانند Ti هم می‌توانند در کوپلیمر شدن کومونومرهای قطبی فعال باشند [۲۰]، اما شواهد حاکی از آن است که برای وارد کردن کومونومر قطبی به زنجیر در شرایط کنونی Pd نسبت به Ni فعال‌تر است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، فعالیت بیشتر Pd ناشی از تمایل بیشتر کومونومرهای قطبی به تشکیل کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی π در حضور Pd است. در واقع در کاتالیزگرهای برپایه Ni برهم‌کنش‌های σ قوی‌تر هستند که باعث مسمومیت کاتالیزگر می‌شوند. با این حال، چون نسبت به Ni گران‌تر است، توسعه کاتالیزگرهای نیکلی برای کوپلیمر شدن کومونومرهای قطبی در مقیاس‌های صنعتی اهمیت بیشتری دارد.

مناسب، فعال‌سازی کاتالیزگر، استفاده از مرکز فلزی مناسب و طراحی و سنتز لیگاندها مناسب است.

طراحی کومونومر مناسب

با وجود هزینه‌بری طراحی و اصلاح مونومرها، تولید پلیمرهای با ارزش افزوده این راهبرد را از نظر اقتصادی توجیه می‌کند. از راه‌های اصلاح مونومرهای قطبی و کاهش احتمال واکنش مرکز فلزی با گروه قطبی، محافظت از گروه‌های عاملی با استفاده از عوامل محافظت‌کننده یا عوامل آلکیلی است. در واقع از این طریق می‌توان مانع از مسموم شدن کاتالیزگر به‌وسیله کومونومر قطبی و همچنین تشکیل کیلیت‌های خفته حدواسط شد. افزون بر این، به‌منظور کاهش برهم‌کنش گروه عاملی کومونومر قطبی با مرکز فلزی می‌توان از مونومرهایی استفاده کرد که در آن‌ها گروه عاملی قطبی با گروه وینیلی به‌اندازه کافی فاصله داشته باشد [۱۸].

اثر ساختار کومونومرهای مختلف بر فعالیت کاتالیزگر آلفادی‌ایمینی پالادیم توسط Guan بررسی شده است [۱۹]. او به‌منظور افزایش وزن مولکولی کوپلیمرها و ورود کومونومرهای مختلف به زنجیر پلی‌اتیلنی به بررسی کوپلیمر شدن اتیلن و کومونومرهای ۲ تا ۸ پرداخت که در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج پژوهش وی حاکی از افزایش درجه پلیمر شدن با افزایش فاصله گروه وینیلی و کربوکسیلاتی در مونومر (۵) با استفاده از گروه‌های متیلنی بود. هرچند این روش ساده برای همه مونومرهای قطبی بررسی شده در این پژوهش صادق نبود. به‌عنوان مثال، کوپلیمر شدن اولفین‌های دارای گروه‌های انتهایی اتری (۲) به‌دلیل مهاجرت اتم پالادیم به گروه اتری و غیرفعال شدن کاتالیزگر از طریق جذب β -OR موفقیت‌آمیز نبود. این مشکل با قراردادن یک کربن نوع چهار در ساختار کومونومر بین پیوند دوگانه و گروه OR و در نتیجه ممانعت



شکل ۱۰- کومونومرهای بررسی شده توسط Guan و کنترل وزن مولکولی و توزیع کومونومر در کوپلیمر حاصل [۱۹].

طراحی لیگاند

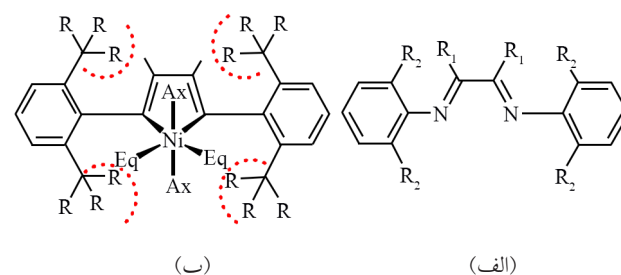
از مهم ترین فنونی که اخیراً برای افزایش درصد کومونومر وارد شده به زنجیر بررسی شده‌اند، اصلاح کاتالیزگر از طریق طراحی لیگاند است. هرچند مطالعات جالبی در این زمینه انجام شده است، اما چون لیگاندها از جنبه‌های مختلف مانند فضایی، الکترونی و مشارکتی بر کاتالیزگر اثرگذارند، هنوز نمی‌توان اثر تغییر شکل لیگاند بر فعالیت کاتالیزگر را به‌طور دقیق پیش‌بینی کرد.

آثار فضایی

از آنجا که آثار فضایی ناشی از جانشینی‌های حجیم آریل نقش کلیدی در کنترل فعالیت و وزن مولکولی پلیمر تولیدی دارد، توجه به آثار فضایی لیگاند در طراحی کاتالیزگر برای پلیمرشدن اولفین‌ها و کوپلیمرشدن آن‌ها با مونومرهای قطبی بسیار حائز اهمیت است. عملکرد ترکیبات α -دی‌ایمین Ni در واکنش‌های پلیمرشدن اتیلن به شدت به نوع جانشین‌های موجود در کمپلکس‌های آن، به‌ویژه جانشین‌های موجود در موقعیت‌های اورتو در گروه‌های آریل بستگی دارد. به‌طور کلی، برای کاتالیزگرهای متالوسن و فرانتالوسن یک لیگاند خوب باید ویژگی‌های زیر را داشته باشد:

- باید با مرتبه کوئوردیناسیونی و هندسه یون فلزی منطبق باشد و کمپلکس پایدار با یون فلزی ایجاد کند؛
- اثربخشی الکترونیکی مناسب را برای مرکز فلزی فراهم کند؛
- اغلب ممانعت فضایی شلوغی را فراهم کرده تا از مرکز کاتالیزگر فعال محافظت کند و
- این کمپلکس پس از فعال‌سازی فقط می‌تواند دو کوئوردینانس Cis پیش رو داشته باشد، یکی برای ورود مونومر و دیگری برای رشد پلیمر [۲۱، ۲۲].

با ویژگی‌های بیان‌شده، شکل کلی از این خانواده کاتالیزگرها در شکل ۱۱ الف نشان داده شده است. دیده می‌شود، فقط کمپلکس‌هایی که دارای دو جانشین بزرگ در هر گروه آریل هستند، کاتالیزگرهای



شکل ۱۱- (الف) ساختار کلی دی‌ایمین و (ب) مرکز محوری و استوایی کاتالیزگر [۲۳، ۲۴].

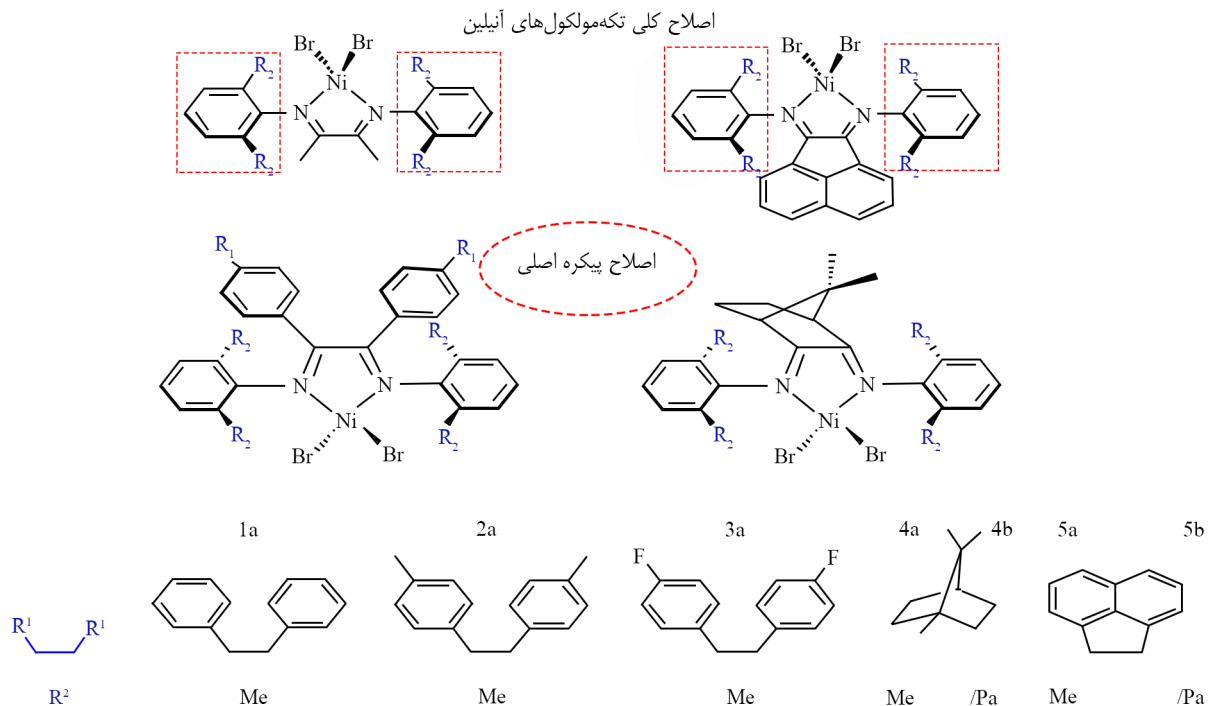
بسیار فعال تشکیل می‌دهند، مقدار شاخه‌ای شدن افزایش می‌یابد و پلیمر با وزن مولکولی زیاد تولید می‌کنند. اگر گروه‌های آریل هیچ جانشینی در موقعیت اورتو R_2 نداشته باشند یا فقط یکی از موقعیت‌های اورتو دارای جانشین باشد، کاتالیزگر قابلیت تولید پلیمر را ندارد. بهترین حالت زمانی حاصل می‌شود که گروه‌های نسبتاً حجیم در دو موقعیت‌های R_1 و R_2 باشند و مرکز محوری کمی باز باشد تا حلقه‌های آریل چرخش زاویه‌دار کمی نسبت به هم داشته باشند و جای‌گیری و رشد پلیمر به آسانی انجام شود (شکل ۱۱ الف) [۲۳].

قرارگیری گروه‌های حجیم در مراکز محوری (Ax) حلقه آریل به بسته شدن این موقعیت و کم شدن یا توقف انتقالات هیدرید β از این ناحیه منجر می‌شود. برهم‌کنش اوربیتال‌های π حلقه آریل و حلقه دی‌ایمین باعث حالت‌های واسطه جای‌گیری پایدارتر و استراحت ناپایدار شده که سبب افزایش فعالیت کاتالیزگر و وزن مولکولی پلیمر می‌شود. جای‌گیری مونومر در مرکز استوایی (Eq) انجام می‌پذیرد و پدیده قدم‌زدن زنجیر نیز با مشارکت این دو مرکز پیش می‌رود (شکل ۱۱ ب) [۲۳، ۲۴].

از معایب کاتالیزگرهای فلزات انتهای پایدار گرمایی کم آن‌هاست که در دمای بیش از 60°C با چرخش آزادانه حلقه‌های آریل و دور شدن از آرایش عمودی نسبت به حلقه دی‌ایمین، فعال شدن پیوند C-H و ازدیاد انتقالات هیدرید β وزن مولکولی پلیمر کاهش می‌یابد و در دمای خیلی بیشتر موجب تجزیه کاتالیزگر می‌شود. افزایش جانشین حجیم در حلقه فلز-دی‌ایمین مانع چرخش حلقه‌های آریل می‌شود و پایداری گرمایی را بیشتر می‌کند (شکل ۱۲). بیشترین پایداری و وزن مولکولی پلیمر تولیدی مربوط به جانشینی کامفورکینون است و بقیه به ترتیب $5 > 2 > 1 > 3 > 4$ قرار دارند. مشاهده شده است، جانشینی ۱،۳ در کاتالیزگر پالادیم، جای‌گیری مونومر متیل متاکریلات را آسان می‌کند و بسامد تبدیل (turn over frequency, TOF) کمتری دارد، در حالی که گروه ۲، TOF و مونومر قطبی بیشتری را می‌پذیرد [۲۵].

آثار الکترونی

یکی از مهم‌ترین عواملی که سبب مقاومت فلز در برابر عوامل قطبی می‌شود، الکترون‌دوستی آن است. بنابراین، بار الکتریکی کاتالیزگر هم بر فعالیت آن و هم بر درصد کومونومر وارد شده به زنجیر مؤثر است. همان‌گونه که پیش‌تر مطرح شد، کاتالیزگرهای خنثی برای وارد کردن کومونومر قطبی به درون زنجیر گزینه مناسب‌تری هستند. البته باید در نظر داشت، کاهش بار مثبت روی مرکز فلزی باعث کاهش فعالیت کاتالیزگر هم می‌شود.



شکل ۱۲- مقایسه پایداری گرمایی با جانشین‌های مختلف روی حلقه دی‌ایمین [۲۵].

الکترون دوست تر شدن مرکز فلزی است. آثار الکترونیکی درخور توجهی برای کوپلیمر شدن آئیلین با متیل آکریلات با استفاده از این کاتالیزگرها دیده می‌شود. لیگاندهای الکترون دهنده باعث افزایش نسبت ترکیب متیل آکریلات در کوپلیمرها و همچنین کاهش میزان غیرفعال شدن کاتالیزگر در مجاورت متیل آکریلات می‌شود. فعالیت کاتالیزگر بیشتر در برابر کوپلیمر شدن در کاتالیزگرهای غنی از الکترون و تولید کوپلیمر با وزن مولکولی بیشتر دیده می‌شود [۲۶].

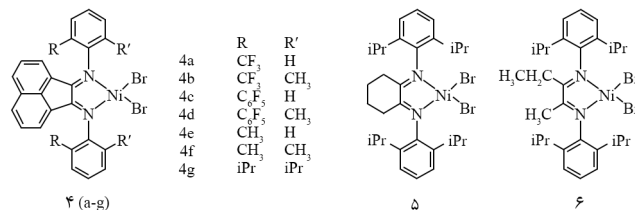
برهم خوردگی‌های الکترونیکی به علت جایگزینی جانشینی پارای حلقه آریل در لیگاندهای α -دی‌ایمین بر خواص پلیمری نظیر وزن مولکولی، توپولوژی شاخه‌ای و TOF اثرگذار است. به طور کلی، وجود لیگاندهای الکترون دهنده در کاتالیزگرها پایداری آن‌ها را افزایش می‌دهد. در نتیجه پلیمری با وزن مولکولی بیشتر تولید شده و بهره‌وری نیز کم می‌شود. پلی‌اتیلن پرشاخه‌تر با کاتالیزگرهای حاوی لیگاندهای الکترون کشنده تر حاصل می‌شود که به دلیل

جدول ۱- پلیمر شدن با جانشین‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده در موقعیت اورتو حلقه آریل در 35°C و 1 atm [۲۷].

T_m ($^\circ\text{C}$)	تعداد شاخه‌ها به ازای هر ۱۰۰۰ کربن	PDI	M_n^a	TOF ($\times 10^{-3}$ mol)	زمان واکنش (min)	P (psig)	مقدار کاتالیزگر ($\times 10^{-6}$ mol)	کاتالیزگر
۱۲۵	۵		۳۸۰۰	۱۱۰۰	۲۰	۲۰۰	۱/۱	۴a
۱۲۷	۲۷	۳/۳	۴۰۰۰۰۰	۵۰۰	۲۰	۲۰۰	۲	۴b
	۵		۹۷۰	۶۵۰	۲۰	۲۰۰	۷/۱	۴c
۱۳۴	۴	۲/۶	۳۷۷۰۰	۱۱۰۰	۲۰	۲۰۰	۰/۵	۴d
	۲		۱۳۰۰	۲۳۰	۲۰	۲۰۰	۰/۵	۴e
۱۲۸	۱۳	۲/۵	۵۹۲۰۰	۱۶۰۰	۱۰	۲۰۰	۱/۵	۴f
۱۱۰	۲۴	۱/۸	۳۳۷۰۰۰	۲۴۰۰	۱۰	۲۰۰	۰/۸۳	۴g
۱۰۰	۲۹	۱/۷	۸۴۴۰۰۰	۱۶۰۰	۱۰	۲۰۰	۰/۸۹	۴
۹۶	۲۸	۱/۷	۷۶۶۰۰۰	۹۰۰	۱۰	۲۰۰	۰/۹۵	۴

نتیجه گیری

پلی اولفین‌های ساده که هیچ گروه عاملی در ساختار آن‌ها وجود ندارد از خواص سطحی خوبی مانند چسبندگی و چاپ‌پذیری برخوردار نیستند. بدین دلیل عامل‌دار کردن پلی اولفین‌ها بسیار حائز اهمیت است. کوپلیمر شدن کنترل شده مونومرهای قطبی با کاتالیزگرهای کوئوردیناسیونی به دلیل بروز مشکلاتی چون مسموم شدن کاتالیزگر با مونومر قطبی، تمایل کم مونومرهای قطبی برای شرکت در واکنش، ایجاد حالت‌های خفته، غیرفعال شدن بازگشت‌ناپذیر کاتالیزگر و واکنش‌های پلیمر شدن رقابتی نامطلوب به موضوع چالش برانگیزی تبدیل شده است. به منظور غلبه بر مشکلات موجود در کوپلیمر شدن کوئوردیناسیونی چند راهبرد مهم مانند طراحی کومونومر مناسب، فعال‌سازی کاتالیزگر، استفاده از مرکز فلزی مناسب و طراحی و سنتز لیگاند مناسب بررسی شده است.



شکل ۱۳- بررسی جانشینی الکترون‌کننده و الکترون‌دهنده در موقعیت اورتو حلقه آریل [۲۷].

در شکل ۱۳ از جانشینی CF_3 ، C_6F_5 ، iPr و CH_3 در موقعیت اورتو حلقه آریل استفاده شده است. با توجه به حجم فضایی تقریباً یکسان آن‌ها به دلیل الکترون‌کنندگی CF_3 مرکز فلزی الکترون‌دوست‌تر شده و جای‌گیری اتیلن بیشتر شده است. از سویی، TOF یا بسامد تبدیل افزایش یافته است (طبق جدول ۱ مقایسه شود). با قرارگیری جانشین الکترون‌دهنده iPr ، CH_3 - پلی اتیلن با وزن مولکولی زیاد به دست آمده است [۲۷].

مراجع

- Rorrer J.E., Beckham G.T., and Román-Leshkov Y., Conversion of Polyolefin Waste to Liquid Alkanes with Ru-Based Catalysts under Mild Conditions, *JACS Au.*, **1**, 8-12, 2020.
- Zhang Y. and Jian Z., Polar Additive Triggered Branching Switch and Block Polyolefin Topology in Living Ethylene Polymerization, *Macromolecules*, **54**, 3191-3196, 2021.
- Dai S., Li S., Xu G., and Chen C., Direct Synthesis of Polar Functionalized Polyethylene Thermoplastic Elastomer, *Macromolecules*, **53**, 2539-2546, 2020.
- You W., Ganley J.M., Ernst B.G., Peltier C.R., Ko H.-Y., DiStasio R.A. et al., Expedient Synthesis of Aromatic-free Piperidinium-Functionalized Polyethylene as Alkaline Anion Exchange Membranes, *Chem. Sci.*, **12**, 3898-3910, 2021.
- Dai S. and Chen C., A Self-Supporting Strategy for Gas-Phase and Slurry-Phase Ethylene Polymerization Using Late-Transition-Metal Catalysts., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 14884-14890, 2020.
- Chai Y., Wang L., Liu D., Wang Z., Run M., and Cui D., Polar-Group Activated Isospecific Coordination Polymerization of Ortho-Methoxystyrene: Effects of Central Metals and Ligands, *Chem. Eur. J.*, **25**, 2043-2050, 2019.
- Goetjen T.A., Liu J., Wu Y., Sui J., Zhang X., Hupp J.T. et al., Metal-organic Framework (MOF) Materials as Polymerization Catalysts: A Review and Recent Advances, *Chem. Commun.*, **56**, 10409-10418, 2020.
- Cámpora J. and Brasse M., *Challenges and Breakthroughs in Transition Metal Catalyzed Copolymerization of Polar and Non-polar Olefins*, Springer, 199-261, 2011.
- Kumawat J. and Gupta V.K., Single to Multiple Site Behavior of Metallocenes through C-H Activation for Olefin Polymerization: A Mechanistic Insight from DFT, *ACS Catal.*, **10**, 1704-1715, 2019.
- Parveen R., Cundari T.R., Younker J.M., Rodriguez G., and McCullough L., DFT and QSAR Studies of Ethylene Polymerization by Zirconocene Catalysts, *ACS Catal.*, **9**, 9339-9349, 2019.
- Szabo M.J., Jordan R.F., Michalak A., Piers W.E., Weiss T., Yang S.-Y. et al., Polar Copolymerization by a Palladium-Diimine-based Catalyst: Influence of the Catalyst Charge and Polar Substituent on Catalyst Poisoning and Polymerization Activity, *Organometallics*, **23**, 5565-5572, 2004.
- Liao Y., Zhang Y., Cui L., Mu H., and Jian Z., Pentiptycenylyl Substituents in Insertion Polymerization with α -Diimine Nickel and Palladium Species, *Organometallics*, **38**, 2075-2083, 2019.
- Kottisch V., O'Leary J., Michaudel Q., Stache E.E., Lambert T.H., and Fors B.P., Controlled Cationic Polymerization: Single-Component Initiation Under Ambient Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1111-1115, 2009.

- Chem. Soc.*, **141**, 10605-10609, 2019.
14. Kanai Y., Foro S., and Plenio H., Bis(pentiptycenyl)-Diimine-Nickel Complexes for Ethene Polymerization and Copolymerization with Polar Monomers, *Organometallics*, **38**, 544-551, 2019.
 15. Mehmood A., Xu X., Kang X., and Luo Y., Origin of Different Chain-End Microstructures in Ethylene/Vinyl halide Copolymerization Catalysed by Phosphine-Sulfonate Palladium Complexes, *New J. Chem.*, **44**, 16941-16947, 2020.
 16. Nagel M. and Sen A., Intermediacy of Radicals in Rearrangement and Decomposition of Metal-Alkyl Species: Relevance to Metal-Mediated Polymerization of Polar Vinyl Monomers, *Organometallics*, **25**, 4722-4724, 2006.
 17. Chen M. and Chen C., A Versatile Ligand Platform for Palladium-and Nickel-Catalyzed Ethylene Copolymerization with Polar Monomers, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **57**, 3094-3098, 2018.
 18. Avar S., Mortazavi S.M.M., Ahmadjo S., and Zohuri G.H., α -Diimine Nickel Catalyst for Copolymerization of Hexene and Acrylate Monomers Activated by Different Cocatalysts, *Appl. Organomet. Chem.*, **32**, 4238, 2018.
 19. Chen G., Ma X.S., and Guan Z., Synthesis of Functional Olefin Copolymers with Controllable Topologies Using a Chain-walking Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6697-6704, 2003.
 20. Chen J., Gao Y., and Marks T.J., Early Transition Metal Catalysis for Olefin-Polar Monomer Copolymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 14726-14735, 2020.
 21. Popeney C.S., Levins C.M., and Guan Z., Systematic Investigation of Ligand Substitution Effects in Cyclophane-based Nickel (II) and Palladium (II) Olefin Polymerization Catalysts, *Organometallics*, **30**, 2432-2452, 2011.
 22. Popeney C.S. and Guan Z., A Mechanistic Investigation on Copolymerization of Ethylene with Polar Monomers Using a Cyclophane-Based Pd (II) α -Diimine Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12384-12393, 2009.
 23. Mitchell N.E. and Long B.K., Recent Advances in Thermally Robust, Late Transition Metal-Catalyzed Olefin Polymerization, *Polym. Int.*, **68**, 14-26, 2019.
 24. Chen C., Designing Catalysts for Olefin Polymerization and Copolymerization: Beyond Electronic and Steric Tuning, *Nat. Rev. Chem.*, **2**, 6-14, 2018.
 25. Liu F.-S., Hu H.-B., Xu Y., Gua L.-H., Zai S.-B., Song K.-M. et al., Thermostable α -diimine Nickel (II) Catalyst for Ethylene Polymerization: Effects of the Substituted Backbone Structure on Catalytic Properties and Branching Structure of Polyethylene, *Macromolecules*, **42**, 7789-7796, 2009.
 26. Hu X., Wang C., and Jian Z., Comprehensive Studies of the Ligand Electronic Effect on Unsymmetrical α -Diimine Nickel (II) Promoted Ethylene (co) Polymerizations, *Polym. Chem.*, **11**, 4005-4012, 2020.
 27. Gates D.P., Svejda S.A., Oñate E., Killian C.M., Johnson L.K., White P.S. et al., Synthesis of Branched Polyethylene Using (α -Diimine) Nickel(II) Catalysts: Influence of Temperature, Ethylene Pressure, and Ligand Structure on Polymer Properties, *Macromolecules*, **33**, 2320-2334, 2000.