

پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیست دو هسته ای فلز نیکل بر پایه لیگاند α -دی ایمین

فاطمه نوکندی¹، غلامحسین ظهوری^{1*}، نوید رمضانیان¹، مهسا کیمیاقلم¹

1. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد.

چکیده

به منظور بررسی فعالیت کاتالیست دو هسته ای در مقایسه با مشابه تک هسته ای آن، سری جدیدی از کاتالیست دو هسته ای نیکل (II) بر پایه لیگاند α -دی ایمینی برای پلیمریزاسیون اتیلن مورد مطالعه قرار گرفت. بیشترین فعالیت برای این کاتالیست در دمای محیط، فشار مومنومر 1.5 bar و زمان 35 دقیقه، در نسبت مولی $[Al]/[Ni]=2000:1$ ، به دست آمد که فعالیت کاتالیست 157 Kg PE/mol $Ni \cdot h$ بود. کاتالیست دو هسته ای نسبت به مشابه تک هسته ای دارای فعالیت بیشتری بود.

واژه های کلیدی: پلیمریزاسیون کاتالیستی، کمپلکس دو هسته ای نیکل، کاتالیست α -دی ایمین، کاتالیست های فلزات واسطه انتهایی، پلی اتیلن (PE)

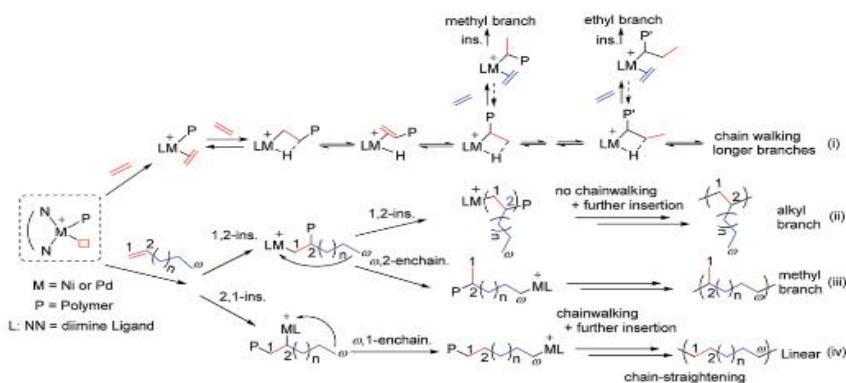
مقدمه

انتخاب یکی از کلیدهای شیمی کنوردیناسیونی موفق است. کاتالیست های فلزات واسطه انتهایی بر پایه لیگاندهای توده ای بیس ایمین معمولا واسطه به ساختارهای لیگاندها و گروه های موقعیت ارتو روی حلقه های آریل می باشند که رفتارهای خیلی جالبی در پلیمریزاسیون الفین نشان می دهند [1,2].

ویژگی قابل توجه این کاتالیست ها این است که لیگاندهای توده ای فضایی از حذف β انتهایی زنجیر به سمت الیگومرها مانعت می کند. چنین پیش کاتالیست هایی با لیگاندهای دو

در سال 1955، α -دی ایمینوهای فلزی نیکل (II) و پالادیم (II) که پیش کاتالیست های بسیار فعالی برای پلیمریزاسیون اتیلن هستند، کشف شده بودند. گزارشات اولیه توسط بروخارت و همکارانش نشان داد که کمپلکس های نیکل با داشتن موانع فضایی لیگاندهای α -دی ایمین می تواند پلیمرهای با وزن مولکولی بالا و با فعالیت کاتالیستی زیاد در پلیمریزاسیون اتیلن تولید کند. خواص و واکنش های کمپلکس های فلزی به شدت به انتخاب لیگاند(ها) محافظ واسطه می باشند و این

* نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir



Chain-walking mechanism for ethylene and α -olefin polymerization catalyzed by α -diimine nickel and palladium complexes.

شکل 1. مکانیسم پلیمریزاسیون آلفین ها توسط کاتالیست های دو هسته ای با لیگاند α -دی ایمین.

بخش تجربی

مواد

بکارگیری همه ی ترکیبات حساس به آب و/یا هوا تحت اتمسفر خنثی آرگون یا نیتروژن انجام شدند. دی کلرومتان (با خلوص 96٪) (آلمان، مواد شیمیایی سیگما آلد ریچ) برای سنتز کاتالیست و تولوئن (با خلوص 99.9٪) برای پلیمریزاسیون با استفاده از سدیم/بنزوفنون خالص و استفاده شدند.

سنتز کاتالیست

تحت اتمسفر خنثی آرگون، به مخلوطی از دی متوکسی اتان نیکل دی بروماید (DME) NiBr_2 (0.17 mmol) و دی کلرومتان (15 ml، محلولی از لیگاند -2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)- $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-2,3,5,6$ -tetramethylbenzene- $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$ - (2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl) (0.0831 mmol) (شکل 2) در دی کلرومتان، قطره قطره اضافه شد. مخلوط به مدت 24 h در دمای محیط هم زده شد. سپس صاف و با دی اتیل اتر چندین بار شسته شد. محصول جامد جمع و حلال آن تبخیر گردید.

دندانه ای از انواع $\text{P}^{\wedge}\text{O}$ ، $\text{N}^{\wedge}\text{P}$ ، $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ ، $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ و همچنین لیگاندهای سه دندانه ای از انواع $\text{N}^{\wedge}\text{P}^{\wedge}\text{N}$ و $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ ، $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ تاکنون به طور وسیعی در پلیمریزاسیون اتیلن مورد بررسی قرار گرفته اند و بیشتر آن ها در کوپلیمریزاسیون با کومونومرهای عامل دار به کار برده شدند. سیستم های کاتیونی α -دی ایمینو نیکل به دلیل راحتی تنوع لیگاندها توسط الگوی جانشینی لیگاند مادر و خواص بی همتای پلی اتیلن های به دست آمده جذاب هستند. در مطالعات پیش کاتالیست نیکل حامل لیگاندهای α -دی ایمین، تنها مقالات اندکی لیگاندهای α -دی ایمین نامتقارن را مطالعه کرده اند. با به کار بردن لیگاندهای α -دی ایمین نامتقارن، تصور این است که یک N -ایمین توده ای از حذف β -انتهای زنجیر ممانعت می کند و دیگر N -ایمین برای تولید پلی اتیلن پرشاخه مفید است (شکل 1) [2].

اخیرا لیگاندهایی با ساختار استخلافی مشتقات بنزیدریل مورد بررسی قرار گرفته شدند. کیمیا قلم کاتالیست نیکل با لیگاند α -دی ایمین و استخلاف های بنزیدریل را سنتز نمود که از نظر پایداری حرارتی و مورفولوژی قابل توجه بود. مشکل این کاتالیست تک هسته ای فعالیت پایین آن گزارش شده بود [3].

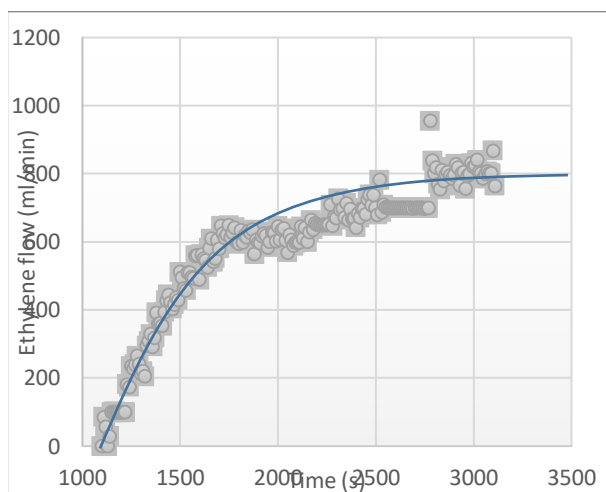
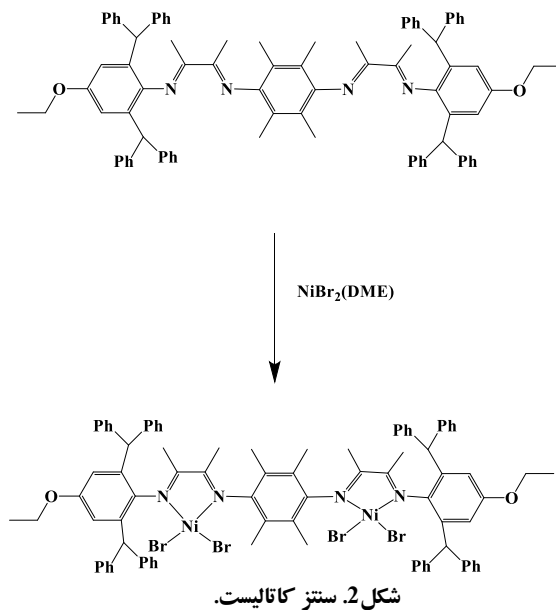
در این پروژه به منظور مطالعه عملکرد سیستم های کاتالیستی دو هسته ای بر پایه لیگاندهای α -دی ایمین، کاتالیست دو هسته ای بر پایه Ni سنتز و مورد مطالعه قرار گرفت.

جدول 1. نتایج پلیمریزاسیون اتیلن در شرایط متفاوت.

RUN	[Al]/[Ni]	PE (mg)	Activity ^a
1	1500	350	110
2	2000	500	157
3	2500	270	85

monomer pressure 1.5 bar, polymerization time 0.35 h, polymerization temperature 25 °C, mmol cat 2.7×10^{-3}
^a (kg PE/mol Ni . h)

کاتالیست دو هسته‌ای فعالیت قابل توجهی را ارائه نمود. این رفتار می‌تواند به دلیل بهینه بودن گروه‌های حجیم اطراف مرکز فلزی و اثر همکاری بین دو مرکز، باشد. نمودار سینتیکی این کاتالیست در شکل 3، روند پلیمریزاسیون مطلوبی را نشان می‌دهد.



شکل 3. نمودار سینتیکی کاتالیست در نسبت 1:2000 [Al]/[Ni].

اثر دو مرکز کاتالیستی دو هسته‌ای می‌تواند به ساختار پل بین لیگاندها باشد، که فاصله بین دو مراکز فلزی را متاثر است. اثرات الکترونی و فضایی گروه‌های توده‌ای اطراف مرکز فلزی، همراه با اثر هسته‌ای، در اصطلاح الگوهای واکنش‌پذیری هم‌افزایی در بردارنده مراکز فلزی، باعث انتشار، انتقال زنجیر و سرعت‌های chain walking و در نتیجه وزن مولکولی و فراوانی شاخه‌های پلیمرهای تولید شده می‌شوند [4].

فرآیند پلیمریزاسیون اتیلن

فرآیند پلیمریزاسیون فشار پایین در بالن شیشه‌ای دو دهانه ته‌گرد، که به ورودی اتیلن و هم‌زن مغناطیسی مجهز شده بود، انجام شد.

نتایج و بحث

لیگاندهای آلی و ساختار کمپلکس دارای گروه‌های حجیم بنزیدرول روی حلقه‌های آریل و پل سخت که رابط دو مرکز فلزی بود، مورد مطالعه قرار گرفت. اثرات الکترونی لیگاند توسط گروه اتوکسی به عنوان گروه الکترون دهنده کنترل می‌شود.

نتایج پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن توسط کاتالیست تهیه شده در جدول 1 لیست شده است. پلیمریزاسیون اتیلن در نسبت‌های متفاوت کمک کاتالیست MMAO به کاتالیست انجام شده است.

di- and mononuclear Ni-based catalyst series,
Polymer Chemistry. 2013, 00: 1-3.

نتیجه گیری

کاتالیست دو هسته‌ای نیکل (II) بر پایه لیگاند α -دی‌ایمین با استخلاف‌های بنزیدرول روی حلقه آریل و گروه اتوکسی در موقعیت پاراستتر شد. این کاتالیست در حضور کمک کاتالیست MMAO برای پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار گرفت که فعالیت مناسبی را از خود نشان داد.

تقدیر و تشکر

این پروژه در دانشگاه فردوسی مشهد تحت گرنت 3/47679 انجام شده است. از مجموعه دانشکده علوم و گروه شیمی و همکاران در آزمایشگاه شیمی پلیمر دانشگاه فردوسی مشهد کمال قدردانی و تشکر را دارم.

منابع

[1] Kimiaghalam, M.; Nasr Isfahani, H.; Zohuri, G.H.; Keivanloo, A., *Single and binary catalyst systems based on nickel and palladium in polymerization of ethylene, Applied Organometallic Chemistry. 2017;e4153.*

[2] Shaoliang Kong; Cun-Yue Guo; Wenhong Yang; Lin Wang; Wen-Hua Sun; Rainer glaser, *2,6-dibenzhydryl-N-(2-phenylimino acenaphthylenylidene)-4-chloroaniline nickel dihalides: Synthesis, characterization and ethylene polymerization for polyethylenes with high molecular weights, Journal of Organometallic Chemistry. 2013, 725: 37-45.*

[3] Kimiaghalam, M.; Nasr Isfahani, H.; Zohuri, G.H.; Keivanloo, A., *Synthesis of polyethylene and PE/MWCNT composite using a spherical bulky α -diimine Pd(II) catalyst, Inorganica Chimica Acta. 2017, 464: 99-107.*

[4] Khoshsefat, M.; Ahmadjo, S.; Mortazavi, S.M.M.; Zohuri, G.H.; Soares, J.B.P., *Synthesis of low to high molecular weight poly(1-hexene); rigid/flexible structures in a*

Polymerization of ethylene using a binuclear Ni (II) catalyst based on α -diimine ligand

Fatemeh Nokandi^a, Gholam Hossein Zohuri*^a, Navid Ramezani^a, Mahsa Kimiaghali^a

^a Ferdowsi university of mashhad, Faculty of science, Chemistry group.

Abstract

A novel binuclear Ni(II)-based catalysts of α -diimine ligand were studied for ethylene polymerization, while, modified methylaluminoxane (MMAO) was used as co-catalyst. Comparative study of activity of the catalyst was followed with its single-site analog. The maximum activity for the catalyst was obtained at room temperature, monomer pressure of 1.5 bar, and polymerization time of 35min, in the molar ratio [Al]/[Ni]:2000/1 which was 157 kg PE/mol Ni h. The binuclear catalyst show higher activity than its mononuclear analog.

Keywords: catalyst polymerization; binuclear nickel complex; α -diimine catalyst; late transition metal catalysts; polyethylene (PE)

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir