

## سنتز کاتالیست و پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با استفاده از کاتالیست دو هسته‌ای فلز

### نیکل حاوی لیگاند $\alpha$ -دی‌ایمین

یگانه نادری<sup>۱</sup>، غلام حسین ظهوری<sup>۲\*</sup>، زینب زاهد احمد<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

۳- دانشجوی دکتری شیمی تجربه، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

#### چکیده

کاتالیست دو هسته‌ای نیکل (II) با لیگاند  $\alpha$ -دی‌ایمین با پل 4,4-متیلن‌دی‌آنیلین (BNC) سنتز گردید که برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات (MMA) مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر غلظت کمک کاتالیست متیل آل‌مینوکسان اصلاح شده (MMAO) بر فعالیت کاتالیست سنتز شده در پلیمریزاسیون MMA نشان داد که بهینه نسبت مولی  $[Al]/[Ni]$  برای این کاتالیست 1000:1 می‌باشد. این کاتالیست در دمای  $27^\circ C$  و زمان 24 h دارای فعالیت  $12.84 (g PMMA/mmole Ni \cdot h)$  می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** پلیمریزاسیون کاتالیستی، کمپلکس دو هسته‌ای نیکل،  $\alpha$ -دی‌ایمین، پلی‌متیل متاکریلات (PMMA)

zohuri@um.ac.ir

\*مسئول مکاتبات مقاله

#### ۱. مقدمه

مونومرهای وینیل قطبی، مانند MMA، در صنعت پلیمریزاسیون الفین‌ها نقش مهمی دارند. PMMA را می‌توان با استفاده از تکنیک‌های مختلف پلیمریزاسیون مانند رادیکال آزاد و آغازگرهای آنیونی به صورت محلول، سوپانسیون و امولسیون از مونومر خود بدست آورد. PMMA عضوی مهم از خانواده پلی‌آکریلات‌ها است. پلیمری شفاف و بی‌رنگ با محدوده دمای انتقال شیشه‌ای از 100 تا 130 درجه سانتیگراد و تراکم 1.20 گرم در سانتی متر مکعب در دمای اتاق است که به دلیل خصوصیات مناسب، فرآیند آسان و قیمت پایین در بخش تجاری و صنعتی استفاده می‌گردد. این پلیمر به عنوان یک ترموپلاستیک شفاف، اغلب یک جایگزین مناسب برای شیشه است. روش‌های پلیمریزاسیون مختلفی برای تهیه PMMA مورد استفاده قرار گرفته است اما در این میان روش پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی به جهت کنترل بهتر ریز ساختار و فرآیند از اهمیت بالایی برخوردار است. در میان سیستم‌ها و ساختارهای متنوع پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی، کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی از جهت پایداری در برابر گروه‌های قطبی حاضر در ساختار این مونومرها، توجه زیادی را نسبت به خود جلب کرده‌اند. علاوه بر پلیمریزاسیون مونومرهای غیرقطبی، برای پلیمریزاسیون مونومرهای قطبی همچون متیل متاکریلات مورد

مطالعه قرار گرفته‌اند [1]. به عنوان مثال کیم و همکارانش نیز نشان دادند که با استفاده از کاتالیزورهای نیکل (II) با لیگاندهای  $\alpha$ -دی ایمین و کاتالیزورهای آهن (II) و کبالت (II) بر پایه لیگاندهای سه دندانه بیس ایمین، PMMA سندیوتاکتیک به دست آمد [2]. همینطور پلیمریزاسیون مونومر قطبی MMA با استفاده از کاتالیست دو مرکزی نیکل توسط باقرآبادی و همکاران استفاده شد. نتایج نشان داد که وجود دو مرکز فلزی در کاتالیست دو مرکزی باعث افزایش فعالیت کاتالیست در تهیهی PMMA می شود، که علت آن امکان مشارکت مراکز فعال بیشتر در پلیمریزاسیون است [3]. فعالیت کاتالیست و خواص پلیمر حاصله تحت تاثیر عوامل متفاوتی از جمله ساختار مولکولی کاتالیست (شامل نوع فلز مرکزی، پل مورد استفاده در کاتالیزورهای دو مرکزی و استخلاف‌های حلقه آریل)، دمای پلیمریزاسیون، غلظت کمک کاتالیست و زمان پلیمریزاسیون قرار می گیرند. به همین علت پلیمریزاسیون MMA با استفاده از کاتالیستی از این نوع (شکل 1) در شرایط پلیمریزاسیون مختلف مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲. بخش تجربی

### ۱،۲ مواد

ترکیبات حساس به رطوبت و هوا، تحت اتمسفر خنثی آرگون یا نیتروژن به کار گرفته شدند. دی کلرومتان (96%) برای سنتز لیگاند و کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت و تولوئن (99.9%) برای پلیمریزاسیون ابتدا با استفاده از سدیم/بنزوفنون خالص، سپس مورد استفاده قرار گرفت. همچنین  $\eta$ -هگزان (99.5%) برای سنتز کاتالیست استفاده گردید. از تری ایزوبوتیل آلومینیوم (TiBA) (93%) برای تهیهی کمک کاتالیست متیل آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) استفاده شد. مونومر MMA قبل از استفاده تقطیر و با الک مولکولی 13X/4A خالص گردید.

### ۲،۲ دستگاه و تجهیزات

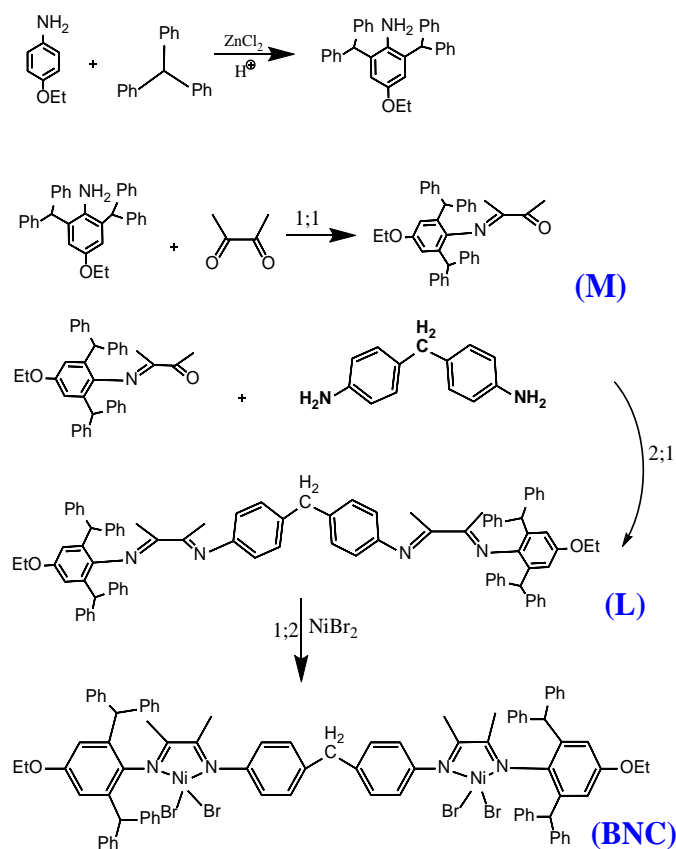
1- جعبه دستکش دار، 2- راکتور پلیمریزاسیون، 3- سیستم دستگاه تقطیر، 4- دین استارک 5- سیکاتور خلا، 6- سیستم ساخت کمک کاتالیست MMO، 7- سیستم نگهداری و انتقال اجزای کاتالیست

### ۳،۲ سنتز لیگاند

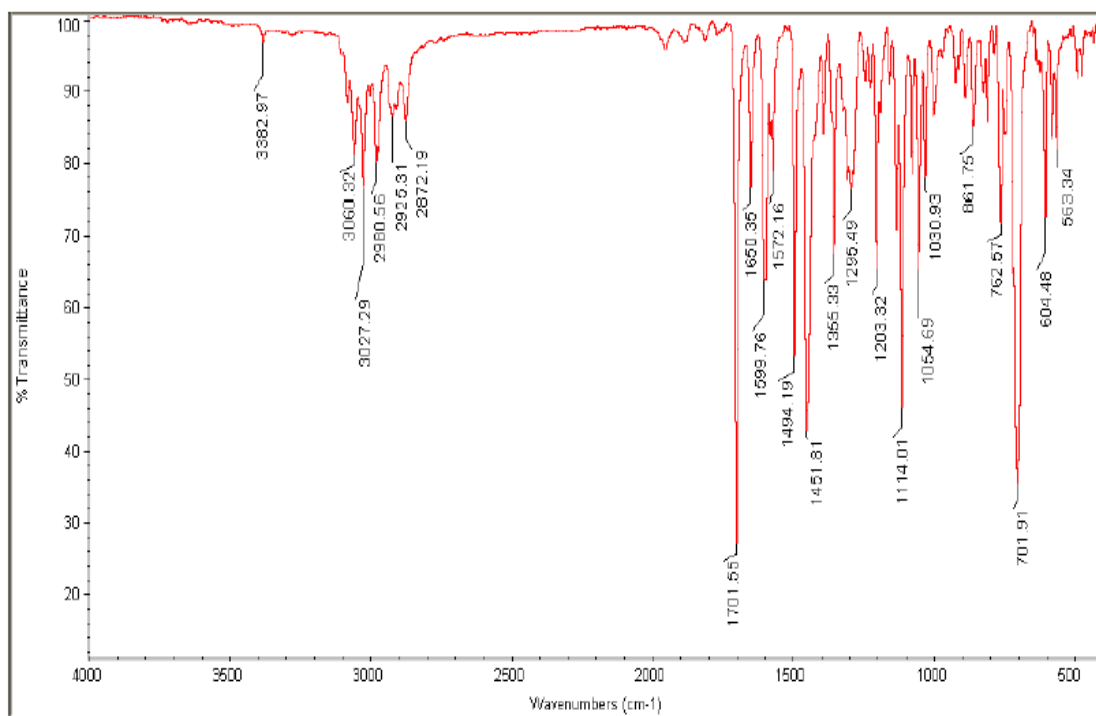
لیگاند دی ایمین (L) طبق مرجع سنتز گردید [4]. به محلولی از ترکیب سنتز شده  $M (1.86 \text{ mmol}, 1 \text{ g})$  و تولوئن (50 ml) در یک بالن ته گرد در حین همزدن 4،4-متیلن دی آنیلین (0.18 g, 0.9 mmol) در حضور (20 mg) کاتالیست پارا تولوئن سولفونیک اسید اضافه گردید. سیستم دین استارک نصب شد و پیشرفت واکنش با TLC پیگیری شد. بعد از اتمام واکنش، رسوب به دست آمده جداسازی و در دسیکاتور خلا خشک گردید. ساختار لیگاند (L) سنتز شده در (شکل 1) ارائه گردیده است.

## ۴.۲ سنتز کاتالیست BNC

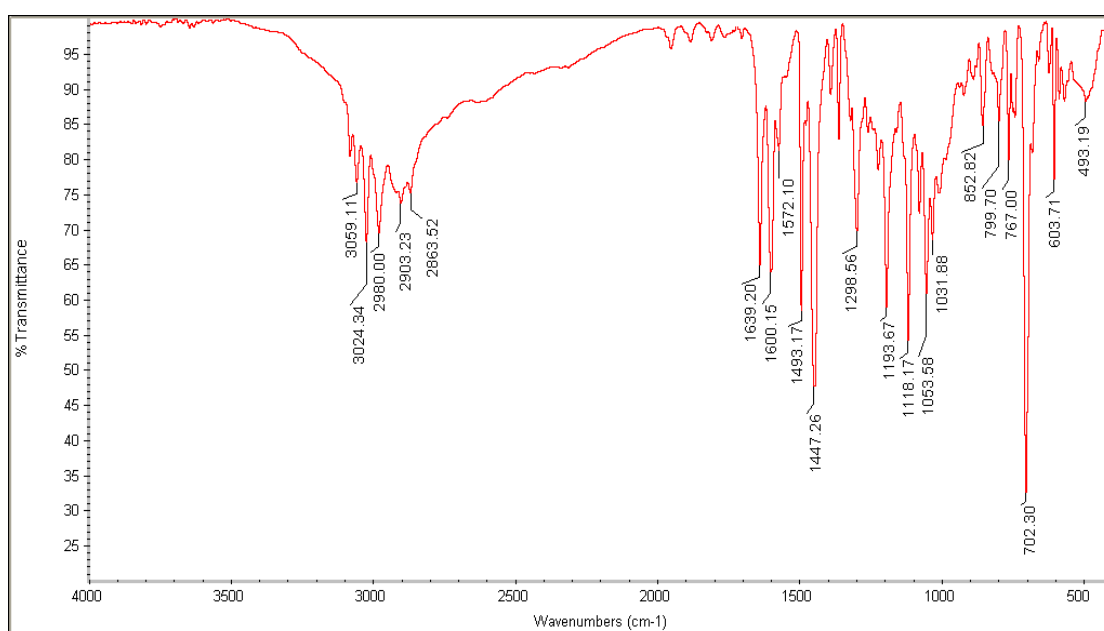
تحت جریان گاز خنثی آرگون داخل گلوباکس، به مخلوطی از نمک 1,2-دی متوکسی اتان نیکل (II) برمید ( $\text{NiBr}_2$ ) در دی کلرومتان (0.114 mmol) محلولی از لیگاند ((2,6-dibenzhydryl-4-ethoxyphenyl)-N=C(CH<sub>3</sub>)- (0.0806 mmol) در دی کلرومتان (15 ml) قطره قطره اضافه شد. مخلوط به مدت 1 روز در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از آن رسوب حاصله را جدا و با  $\pi$ -هگزان چندین بار شستشو داده شد. محصول جامد به دست آمده تحت اتمسفر خنثی جمع آوری و حلال آن تبخیر گردید. ساختار کاتالیست BNC در شکل 1 نشان داده شده است. ساختار لیگاند و کاتالیست توسط طیف سنجی FTIR مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در شکل 2 مشاهده می شود پیک شارپ کربونیل در ناحیه  $1701\text{ cm}^{-1}$  و پیک موجود در ناحیه  $1650\text{ cm}^{-1}$  که نشان از وجود پیوند C=N می باشد، ظاهر گردیده است که نشان دهنده ی تشکیل مونو ایمین (M) می باشد، که با حذف این پیک ( $1701\text{ cm}^{-1}$ ) از طیف لیگاند (شکل 3) می توان فهمید که لیگاند دی ایمین (L) تشکیل شده است. در نهایت با شیفت شدن پیک های  $1639\text{ cm}^{-1}$  و  $1600\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به  $1601\text{ cm}^{-1}$  و  $1510\text{ cm}^{-1}$  در طیف کاتالیست (شکل 4) می توان نتیجه گرفت که کاتالیست (BNC) سنتز شده است.



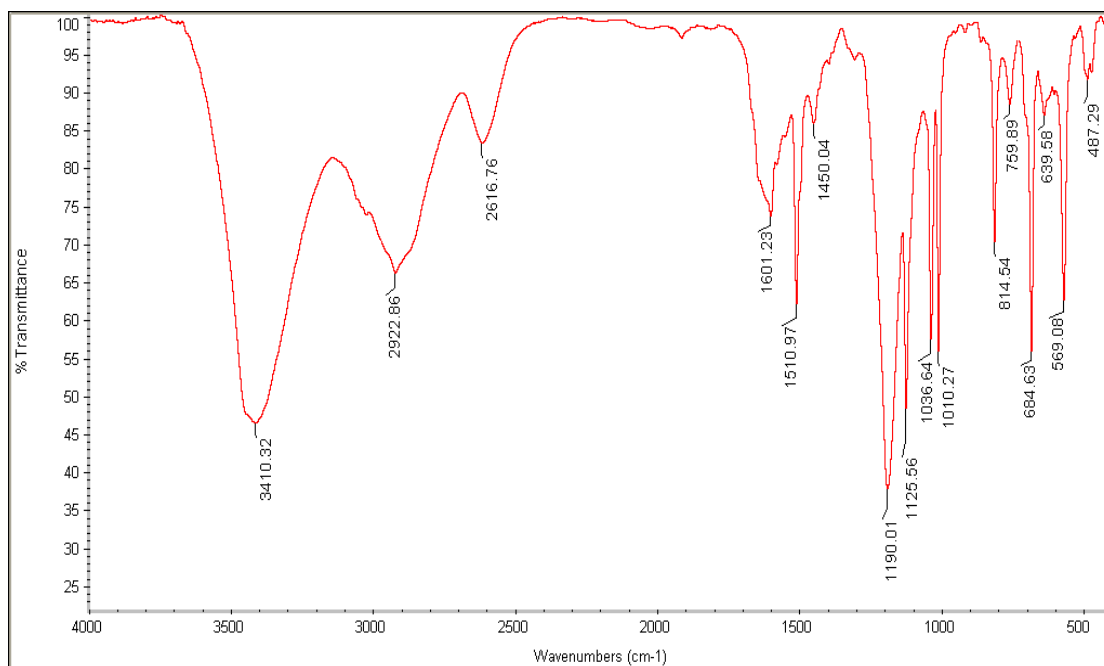
شکل 1 مراحل کامل سنتز لیگاند و کاتالیست BNC.



شکل 2 طیف FTIR ترکیب M.



شکل 3 طیف FTIR ترکیب L.



شکل 4 طیف FTIR ترکیب BNC.

## ۵.۲ پلیمریزاسیون MMA

مونومر MMA برای خالص سازی در بالن ته گرد حاوی مولکولارسیو فعال 13X/4A تقطیر گردید. سپس روی مولکولارسیو فعال 13X/4A در یخچال یا گلاوباکس و دور از نور نگه داری شد. پلیمریزاسیون MMA با کاتالیزور سنتز شده BNC در یک بالن دو دهانه و توسط همزن مغناطیسی، در دمای محیط و تحت اتمسفر گاز آرگون انجام گرفت. تولوئن خشک (6 ml) به راکتور اضافه و 3 بار تحت گاز آرگون و خلا قرار داده شد تا از حذف ناخالصی‌ها اطمینان حاصل گردد. سپس MMA و بعد از آن نسبت مناسب کمک کاتالیست به فاصله‌ی زمانی 5 min تزریق شد. بعد از گذشت 5 min، کاتالیست سنتز شده (0.004 g) حل شده در تولوئن (4 ml) به راکتور افزوده گردید. بعد از انجام کامل پلیمریزاسیون، واکنش متوقف و محلول به دست آمده به ظرف حاوی متانول اسیدی (5% حجمی) افزوده شد، PMMA رسوب نمود. سپس پلیمر حاصله در دسیکاتور خلا خشک گردید [5].

## ۳. نتایج و بحث

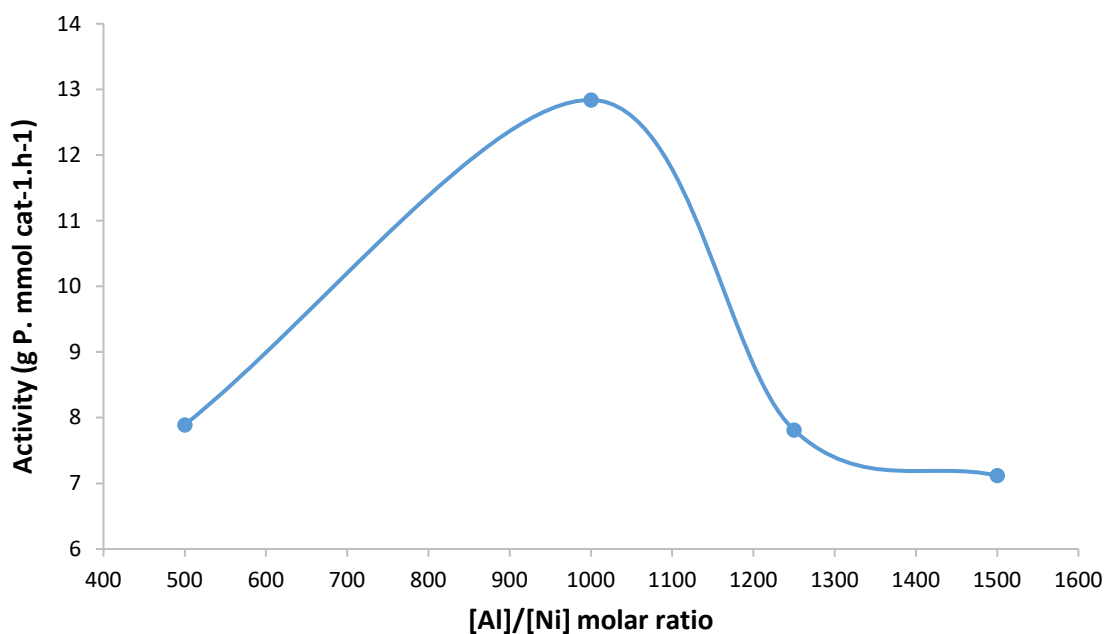
علاوه بر ساختار کاتالیست، شرایط پلیمریزاسیون تاثیر بسیار زیادی بر رفتار کاتالیست دارد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه به لحاظ عملکرد کاتالیست، پلیمریزاسیون MMA در غلظت‌های متفاوت کوکاتالیست مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول 1 و شکل 2 ارائه شده است. در دمای 27 °C و زمان 24 h و نسبت مولی  $[Al]/[Ni]=1000:1$  حداکثر محصول (0.74 g) حاصل شد.

جدول 1 نتایج پلیمریزاسیون MMA توسط کاتالیست BNC.

RUN	[Al]/[Ni]	PMMA (g)	Activity <sup>1</sup>
1	500	0.46	7.89
2*	1000	0.74	12.48
3	1250	0.45	7.81
4	1500	0.41	7.11

Monomer = 10 ml  
Catalyst = 0.004 g /4 ml Toluene  
Toluene = 6 ml  
1= (g PMMA/mmol Ni. h)  
T = 27 °C  
t = 24 h

\* شرایط بهینه



شکل 5 نمودار فعالیت کاتالیست (BNC) بر حسب  $[Al]/[Ni]$  در پلیمریزاسیون MMA و شرایط واکنش مطابق جدول 1.

۴. نتیجه گیری

کمپلکس دو مرکزی نیکل بر پایه لیگاند  $\alpha$ -دی ایمین مناسبی را در برابر پلیمریزاسیون PMMA از خود نشان داد. شرایط پلیمریزاسیون تاثیر بسزایی در فعالیت کاتالیست داشت به نحوی که فعالیت کاتالیست با بهینه نسبت مولی  $[Al]/[Ni]$  1000:1 = در دمای  $27^\circ C$  و زمان 24 h و  $12.84$  (g PMMA/mmol Ni. h) به دست آمد.

## ۵. تقدیر و تشکر

این پروژه در دانشگاه فردوسی مشهد تحت گرنت 3/53596 معاونت پژوهشی انجام شده است. از مجموعه دانشکده علوم، گروه شیمی و همکاران در آزمایشگاه شیمی پلیمر دانشگاه فردوسی مشهد کمال تشکر و قدردانی را داریم.

## ۱۲. مراجع

1. Wang, F., Tanaka, R., Li, Q., Nakayama, Y., Yuan, J., & Shiono, T. (2015). Synthesis and application of  $\alpha$ -diimine Ni (II) and Pd (II) complexes with bulky steric groups to polymerization of ethylene and methyl methacrylate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398, 231-240.
2. Bahuleyan, B. K., Chandran, D., Kwak, C. H., Ha, C. S., & Kim, I. (2008). Polymerization of methyl methacrylate by sterically modulated bis (salicylaldimine)-cobalt (II) complexes combined with methylaluminumoxane. *Macromolecular research*, 16(8), 745-748.
3. Bagherabadi, M., Zohuri, G., Ramezani, N., Kimiaghali, M., & Khoshsefat, M. (2021). Microstructural study on MMA/1-hexene copolymers made by mononuclear and dinuclear  $\alpha$ -diimine nickel (II) catalysts. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(3), e6121.
۴. نوکندی، ف، ۱۳۹۸، پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیستهای دو یا سه هسته‌ای بر پایه فلزات واسطه انتهایی و بررسی خواص آنها، پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد.
۵. معروفی، م، ظهوری، غ، خوش صفت، م، ۱۳۹۹، پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست دوهسته‌ای فلز کبالت بر پایه لیگاند- $\alpha$  دی ایمین، نخستین کنفرانس ملی مواد نوین، یزد، ایران.