

双核茂金属催化剂催化聚合反应进展

班 青, 孙俊全^{*}

(浙江大学化工系联合化学反应工程研究所, 杭州 310027)

摘要:综述了双核茂金属化合物的研究进展及其在烯烃和极性单体聚合方面的应用及双核茂金属化合物的合成及性能研究;并对双核催化剂的作用机理、催化剂结构与性能的关系也做了介绍。

关键词:双核茂金属化合物;催化剂;烯烃聚合

前言

茂金属均相催化剂活性中心单一,催化剂的活性、聚合物的立构规整性、分子量及分子量分布可以通过改变配体结构而得到控制;缺点是分子量分布窄,加工困难^[1]。人们尝试用两种或多种催化剂复合催化,以期改变聚合物的分子量分布^[2]。Kaminsky^[3]等用 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Cp}_2\text{HfCl}$, $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 等复合催化体系,在 MAO 助催化下催化乙烯聚合,得宽峰或双峰聚乙烯。Jershow 等也报道了多核茂金属催化乙烯聚合^[4],旨在研究同一化合物中两个金属中心的协同效应及其对烯烃聚合的影响。多核化合物或复合催化剂由于多金属中心间的相互作用,往往存在增强效应,显示出与单核催化剂不同的特殊活性^[5]。这种增强效应通称为 Synergism (协同效应)^[6~11]。

20 世纪 60 年代以来,多核、异核化合物的报道很多,但有关综述很少^[12]。也无统一的分类标准。本文将从聚合的角度对双核茂金属催化剂做一综述。

1 乙烯聚合

双核茂金属化合物催化乙烯聚合的报道较多,其聚合活性及分子量分布与金属中心、金属中心的相对距离、桥结构、桥上及茂环上的取代基都有关系。

1.1 桥联双茂配体连接两个金属中心

1.1.1 富瓦希型配体连接两个金属中心 富瓦烯型双核化合物由于两中心金属间距离较短,位阻较大,活性一般不高。

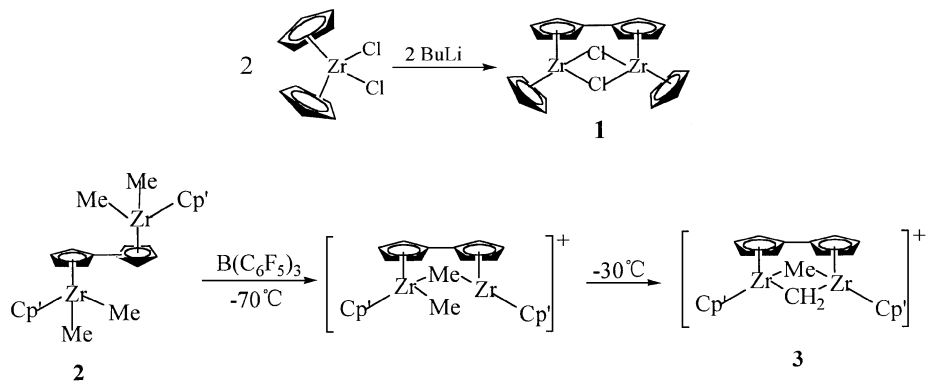
两分子的二氯二茂锆与 BuLi 反应可得双核 Zr(III) 化合物 $(\text{CpZr})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ (**1**),它可在 MAO 作用下催化乙烯均相聚合,也可以负载到粘土上进行乙烯非均相聚合^[13]。四甲基富瓦烯化合物 **2** 与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 在低温下反应,产生的 CH_3 桥和 CH_2 桥的二茂锆三甲基化合物正离子 **3**

基金项目:国家自然科学基金 20074028 以及 SINOPIC, X500030;

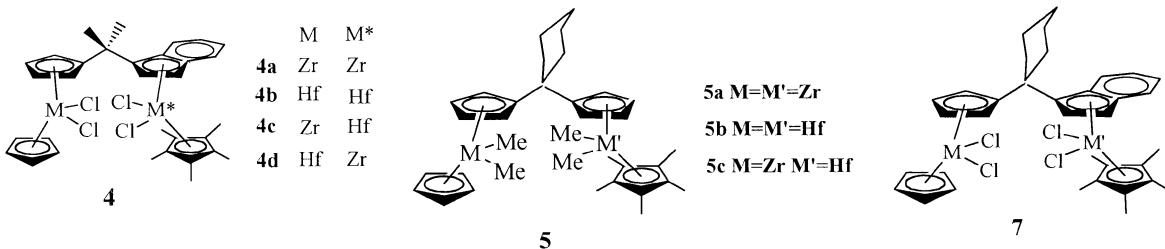
作者简介:班青(1970—),女,浙江大学材料与化工学院工业催化专业博士生,研究方向为茂金属化合物的合成及其催化烯烃聚合研究;

^{*} 通讯联系人 Tel: 0571-87951833 Fax: 0571-87951227 Email: sjunquan@yahoo.com

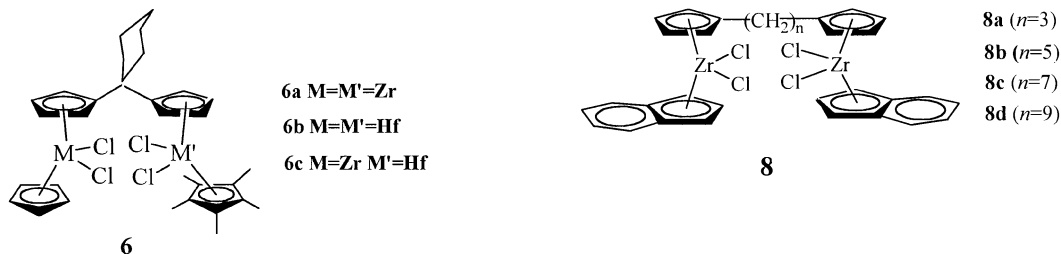
仍可催化乙烯聚合,但活性很低^[14]。



1.1.2 碳桥联双茂配体连接两个金属中心 Green 发现了合成碳桥联化合物的一般方法^[15,16],并合成了一系列碳桥联二茂化合物 **4(a-d)**,用于乙烯、丙烯聚合反应。发现双核锆化合物(**4a**)比单核锆化合物和它的铪同系物催化活性高。这是由于 $[M(\eta-C_5H_5)_2]$ 中金属-金属键的转动能 $M=Hf$ 为 306 kJ/mol, $M=Zr$ 为 284 kJ/mol。异双核化合物 **4c** 的活性与同双核化合物 **4a** 相近,且高于其 Hf 类似物。同时发现,双核化合物的乙烯聚合活性主要取决于 C_5H_4 一侧的金属而不是茚一侧的金属。

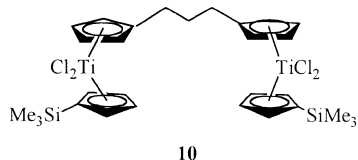
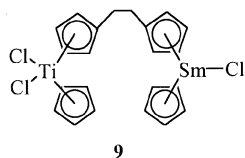


Yan^[17] 合成了一系列含螺环的碳桥联双核 Zr、Hf、Ti 化合物 (**5, 6, 7**),用于乙烯聚合,与单核化合物相比,聚合活性降低,但分子量增大 (3.22×10^5),分子量分布(MWD)变宽 ($M_w/M_n > 5.4$)。并认为活性降低是由于金属中心间的位阻造成的。

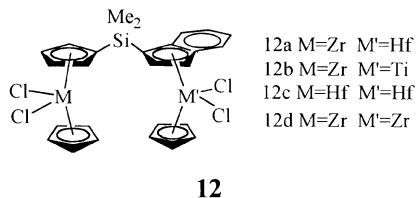
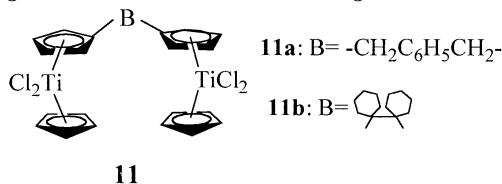


Noh^[18] 合成了一系列不同长度的碳桥联的双茂二钛化合物 **8(a-b)**,用于催化乙烯聚合反应。发现随着 $(CH_2)_n$ 桥的增长,聚合物分子量降低,聚合活性增大,在常压下其活性顺序为 **8d** (5.55×10^6 gPE/molZr·h) > **8c** (4.602×10^6 gPE/molZr·h) > **8b** (3.884×10^6 gPE/molZr·h) > **8a** (2.573×10^6 gPE/molZr·h),且都比单核化合物活性高。作者认为,这是由于较长的桥可以传递较高的电荷密度从而稳定活性中心,提高聚合活性。Noh 认为^[19],双核茂金属中金属原子的相互作用不仅依赖于金属中心的相对距离,还与桥结构有关。

孙俊全等^[20]用乙撑桥联钪钛异核化合物 **9** 催化乙烯聚合,发现 **9**/MAO 体系得到的聚乙烯分子量较低(低于 1.2×10^5 gPE/mol Cat · h),熔点仅 125℃,而且结晶度也最低。这表明双核催化剂在聚合过程中容易发生链转移,生成支化程度较大,结晶度低的聚合物^[21]。

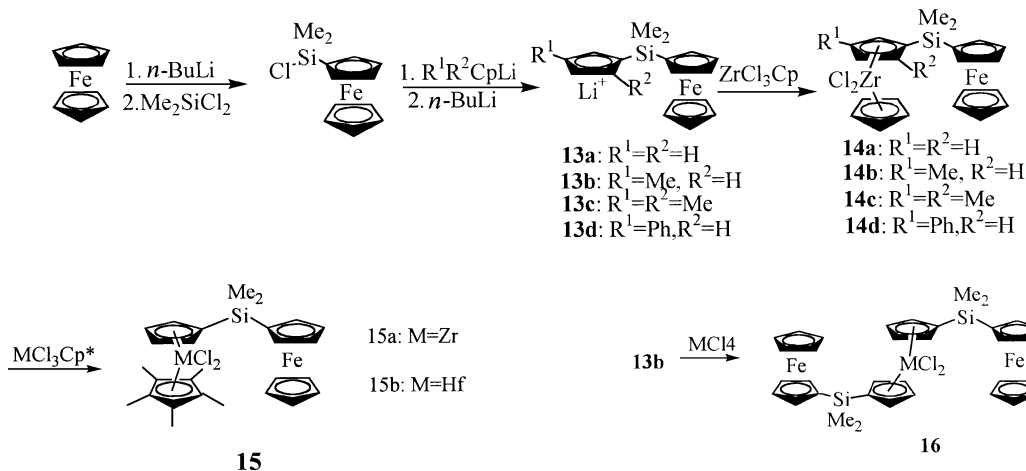


王佰全等^[22]合成了化合物 **10**, **11**, 催化乙烯聚合活性为 1.28×10^5 gPE/mol Ti · h (**10**), 1.67×10^5 gPE/mol Ti · h (**11a**), 1.45×10^5 gPE/mol Ti · h (**11b**)。



1.1.3 硅桥联双茂配体连接两个金属中心 Green 和他的同事们发现了一种可以合成双核化合物的一般方法^[23]。桥联二(环戊二烯)二负离子首先与一当量的 Cp^*MCl_3 反应,得到中心离子与三个环戊二烯配位的化合物,然后再与第二当量的金属化合物($\text{Cp}^*\text{M}'\text{Cl}_3$ 或 MCl_4)反应,得双核化合物 **12** (**a-d**)。 **12** 用于乙烯聚合,活性很高(高于 8.5×10^6 gPE/mol M · h, 单核化合物 $\text{M}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ 为 3.6×10^6 gPE/mol M · h);分子量分布变宽($M_w/M_n > 5.4$)。 Mitnal^[24]发现,化合物 **12d**, **12b** 用于乙烯聚合,异双核化合物 **12b**/MAO 催化乙烯聚合产生的聚合物分子量比同核的 **12d** 的宽。

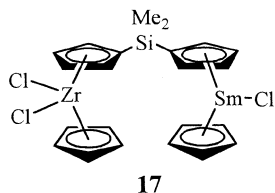
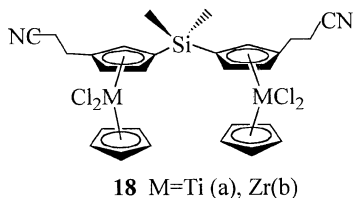
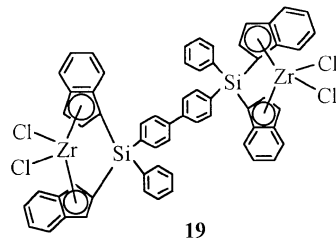
Mitani^[25]合成了 Zr-Fe 双核化合物 **13**, **14**, **15**, **16**。在 MAO 助催化下, **15** 对乙烯聚合显示出较高活性(4.4×10^7),如以 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 作助催化剂,活性可高达 2.27×10^8 gPE/mol Cat · h。三核催化剂 **16** 的活性较双核差一些。



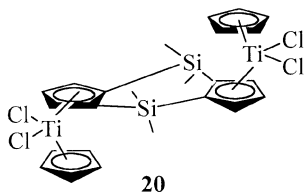
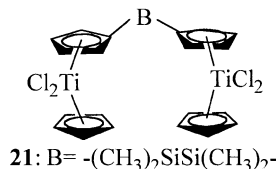
在 MAO 或四(五氟苯)硼存在下催化乙烯聚合,发现化合物 **14**, **15**, **16** 在低温(15~45℃)下活性最大,双核化合物在 45℃ 达到最大活性,三核的温度更低一些,仅为 30℃。而传统催化剂 $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ (C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnk>

在 70~80℃ 之间达到最大活性。通过对乙烯聚合及活性中间体的 NMR 跟踪表明, 这种有趣的现象是由于 Zr 和 Fe 之间的电子协同效应造成的。

孙俊全等合成了化合物 **17**^[26], **18**^[27]。**17** 催化乙烯聚合, 活性可达 5.73×10^5 g/mol Cat · h, 粘均分子量可达 6.07×10^4 。**18** 催化乙烯聚合, 活性比相应的单核化合物高。GPC 分析发现 **18** 催化产生的聚乙烯呈双峰分布。

**17****18** M=Ti (a), Zr(b)**19**

Soga^[28]合成了一种联苯硅桥联双核化合物 **19**, 在 MAO 存在下催化乙烯聚合, 活性可高达 7×10^7 g/mol Zr · h, 且在 40~100℃ 随温度升高活性升高。Lang^[29]合成了双硅桥联茂双核化合物 **20**, 催化乙烯聚合, 活性高达 7.9×10^5 gPE/mol Ti · h, 分子量达 1.2×10^6 。王佰全^[22]等合成了硅桥联化合物 **21**, 催化乙烯聚合活性为 1.30×10^5 gPE/mol Ti · h。

**20****21**: B=-(CH₃)₂SiSi(CH₃)₂-

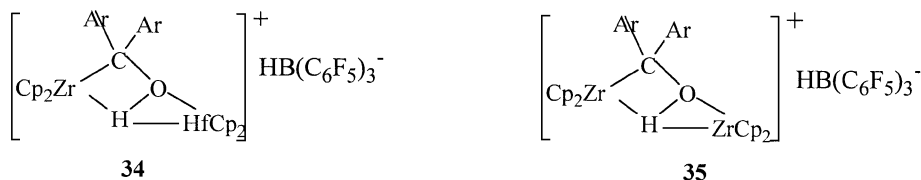
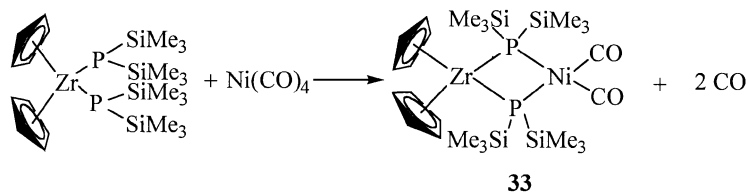
Noh^[18]合成了化合物 **22**, **23**, **24** 催化乙烯聚合。与 $(C_5H_5)(C_9H_7)ZrCl_2$ (**25**) 相比, 双核化合物 **24** 的活性低(常压)(**25** 为 3.329×10^6 g/mol Zr · h; **24a** 为 2.173×10^6 g/mol Zr · h; **24b** 为 2.245×10^6 g/mol Zr · h; **24c** 为 2.502×10^6 g/mol Zr · h) 但得到的聚合物分子量高。其中含有最长硅氧桥的化合物 **24c** 活性最高, 得到的化合物分子量最小。五甲撑桥化合物 $[(CH_2)_5(C_5H_4)_2][(C_9H_7)ZrCl_2]_2$ (**26**) 比 **24**、**25** 的活性更高。**24c** 的分子量最低原因是由于缺乏位阻效应而使得硅氧链中的氧与助催化剂的酸性铝之间存在 Lewis 酸碱相互作用, 减弱了环上的电子云密度, 使 β -H 消去反应速度增加。增加中心金属原子周围的位阻, 不仅可以阻碍易于与活性中心配位的单体靠近活性中心从而提高活性, 而且可以减弱 β -H 的消去反应, 增大聚合物分子量。

冯茹^[30]等合成了硅氧桥联双核茂钛催化剂 **27**, 并用于乙烯聚合, 发现其活性及聚合物分子量都比单核催化剂低得多。

1.1.4 锡桥联柄型双茂配体连接两个金属中心 Hermann 合成了锡桥联柄型化合物 **28**, **29**^[31,32]。在 MAO 存在下催化乙烯聚合, 发现其活性比硅桥联类似物(Si 代替 Sn)要高, 但化合物 **29** 的活性只有 **28** 的一半。

孙俊全等合成了锡桥联钕茂金属氯化物 **30**^[33], **30**/MAO 体系对乙烯聚合有非常高的活性, 当催化剂浓度为 2.5×10^{-4} , MAO/Nd=3000, 70℃ 活性可达 1.78×10^6 gPE/mol Nd · h。用硅胶负载后, 对于平稳控制聚合, 提高聚合物粒子的颗粒形态都有明显改善。

1.1.5 其它双茂配体连接两个金属中心 孙俊全等合成了硫醚桥联化合物 **31**^[34], 催化乙烯聚合, 得双峰聚乙烯, 活性为 3.26×10^5 gPE/mol Cat · h, 粘均分子量 2.224×10^5 。且 **31b** 的活性比 **31a** 的活性大。

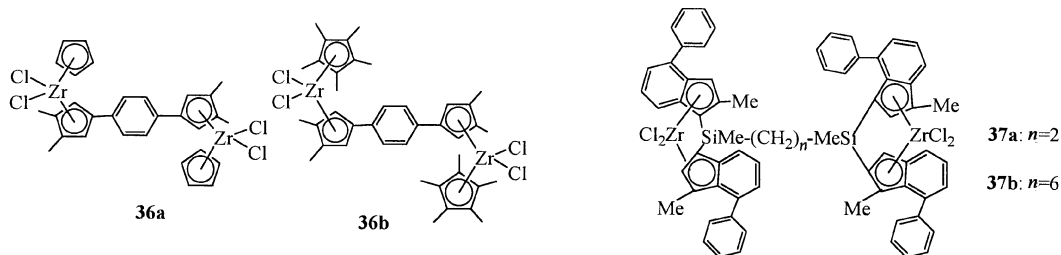


2 丙烯聚合

茂金属双核化合物催化丙烯聚合的报道不多,其活性和分子量一般与相应的单核化合物类似或稍低。

Jin^[37] 用 MgCl_2 负载的 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$ 催化丙烯聚合,得 31.8% (wt) 间规度的聚丙烯,活性为 $9.69 \times 10^4 \text{ gPP/mol Ti} \cdot \text{h}$, 粘均分子量 1.8×10^4 。Green 把 12 用于丙烯聚合^[23], 得无规聚丙烯 ($\text{mm} < 0.39$, 一般均相 Ziegler-Natta 催化剂 $\text{mm} > 0.90$)。作者认为可能存在不止一个活性中心。

Jüngling^[38] 合成了一系列苯桥联锆双核化合物 36a, 36b。与单核催化体系相比,常压下催化丙烯聚合活性降低 ($2.6 \times 10^5 \text{ gPP/mol Zr} \cdot \text{h}$, 单核催化体系为 $3 \times 10^5 \text{ gPP/mol Zr} \cdot \text{h}$), 分子量降低 (GPC: $M_n = 2200 \text{ g/mol}$, 单核催化体系 $M_n = 3400 \text{ g/mol}$; $^1\text{H NMR}$ 1600 g/mol , 单核催化体系为 2000 g/mol)。而且,与单核催化体系相反,随着 Al/Zr 比例的增大,分子量降低。这种现象可以用电子效应和两个 Zr 中心原子的协同效应来解释。两个 Zr 原子由于桥联基团的存在而存在电子耦合和相互作用,当其中一端的金属被 MAO 活化成 CpMR^+ , 离子中心的平衡使得化合物在特定时间内只有一个 Zr 是有活性的。同时由于 CpMR^+ 对另一端金属原子的吸电子作用,降低了茂环上的电子云密度,使得 $\beta\text{-H}$ 的消除反应速率升高,因而分子量降低。



Spaleck^[39] 把 Si-C 桥联同双核化合物 37 用于丙烯聚合,发现其活性及聚合物分子量都与单核化合物 38 类似。

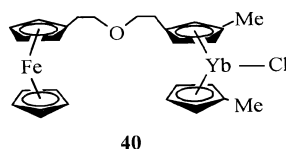
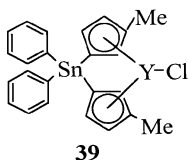
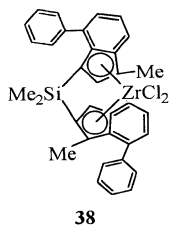
3 极性单体聚合

现有文献普遍报道双核茂金属化合物可高活性催化极性单体聚合,得高分子量聚合物。

应来强^[40,41] 用钇铝双核配合物催化甲基丙烯酸甲酯立规聚合。发现 $(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{Y}(\mu\text{-Et})_2\text{AlEt}_2$ 单

独催化甲基丙烯酸甲酯聚合,得分子量 340 万,全同含量 93% 的聚合物; $(C_9H_7)_2Y(\mu-Et)_2AlEt_2$ 与 $[Al(i-Bu)_3]$ 组成的催化体系催化甲基丙烯酸甲酯聚合,得分子量大于 60 万,间同含量 65% 的聚合物。 $(C_9H_7)_2Y(\mu-Et)_2AlEt_2$ 单组分催化丙烯腈(AN)聚合^[42],活性很高,分子量 10000~30000。

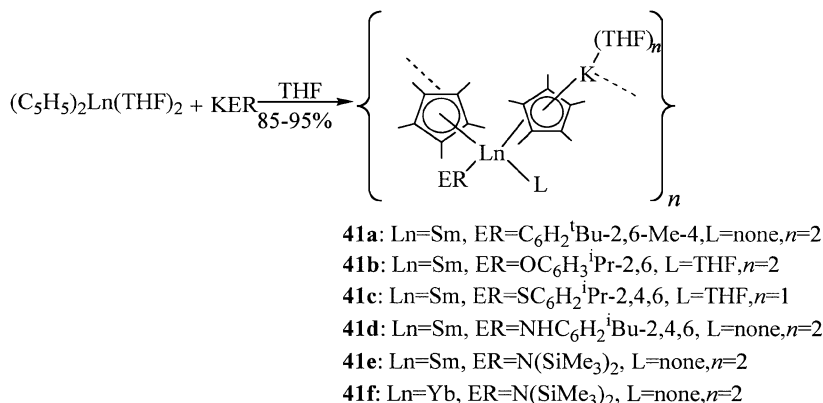
孙俊全等^[43]用乙撑桥联钪铈异核化合物 **9** 单组分催化 MMA 聚合,得超高分子量(1.5×10^6) PMMA,转化率达 87%。孙俊全等^[44]用锡桥联钪化合物 **39** 在 $Al(i-Bu)_3$ 助催化下催化 MMA 聚合,得 65% 间规度的 PMMA。聚合速率方程 $R_p = K_p [Cat \cdot]^{2.4}$,聚合活化能为 $20.9 \pm 3.1 \text{ kJ/mol}$ 。孙俊全等^[45]合成了乙醚桥联 Fe-Y 双核化合物 **40**,用于 MMA 聚合,得高分子量(7.38×10^5),间规度达 78% 的 PMMA。



4 苯乙烯聚合

二甲基硅桥连接环戊二烯基团的双核化合物 $[TiCl_2CpSiMe_2]_2[\mu-SiMe_2O]$ 可催化苯乙烯聚合,得窄分子量分布、高间规度聚苯乙烯。当它与 $CpTiCl_3$ 或 Cp^*TiCl_3 共同使用时,可得 GPC 双峰分子量分布的聚苯乙烯^[46]。Ya 等^[47]合成了化合物 $Cp^*YbAlCl_3L$,用于苯乙烯聚合,得无规聚苯乙烯。

Zhou^[48]合成了一系列稀土多核催化剂 **41(a-f)**,发现催化苯乙烯聚合活性很高(10 min 转化率达 100%)。催化乙烯聚合活性也很高($1.8 \times 10^5 \text{ gPP/mol Sm h}$),分子量高达 3×10^6 。



Yuzo^[49]用双核催化剂 $[FeLX(CO)_2]$: $X=I, Br$; $L=\eta^5-C_5H_5$ (Cp), $\eta^5-C_5Me_5$ (Cp^*) 催化苯乙烯活性聚合,发现聚合活性比单核茂金属低。Lee^[50]用聚亚甲基桥联双核茂金属化合物催化苯乙烯间规聚合,发现随着温度升高活性增大,双核化合物的聚合活性不仅与金属原子有关,而且与桥结构有关。

5 共聚

Mitani 合成了化合物 **15**,发现化合物 **15** 对乙烯、丙烯共聚以及乙烯、丙烯、二烯烃三者共聚显示出较高活性^[25]。Zhou^[48]报道化合物 **41** 可以催化苯乙烯、乙烯嵌段共聚,通过控制苯乙烯添加量可以很方便地调节共聚物中苯乙烯的比例,分子量高达 10^5 。

6 结 语

从上述文献报道可以看出如下规律:(1)与单核催化剂相比,双核茂金属化合物的催化活性一般比其单核类似物低,但分子量分布变宽,有些可得双峰聚乙烯;(2)异双核茂金属化合物得到的聚乙烯一般比同双核的分子量分布宽;(3)较长的韧性桥连接的双核茂金属化合物活性高且得到的聚合物 M_w/M_n 较大,较短的桥活性较低但分子量较高;(4)桥上的庞大螺烷基环和刚性苯环使活性降低;(5)环上的取代基会降低活性和分子量。(6)聚合活性不仅依赖于金属中心的相对距离,而且与桥结构有关。锡桥联柄型化合物活性最高,硅桥联双茂连接的双核化合物次之,硅氧桥联双茂连接到双核化合物活性较低。(7)双核、三核茂金属化合物在低温下活性较高,而传统的 $[\text{CpZrCl}_2]$ 在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 之间达到最大活性。(8)由于双金属中心活性的差异,有可能实现乙烯与 α -烯烃、双烯烃、甚至极性单体(如二氧化碳、MMA 等)的共聚。但相对而言,双核茂金属催化剂还处于起步阶段。近年来虽有不少文章发表,但大多停留在化合物合成和分子结构鉴定上^[51~59],催化机理、催化剂结构与催化活性的构效关系等还有待进一步的研究。由于双核催化剂的诸多优点,必将成为今后研究的热点。

参考文献:

- [1] (a) Kaminsky W, Clapper K, Brintzinger H H, et al. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1985, 24, 507; (b) Ewen J A, Jones R L, Razavi A. *J Am Soc*, 1988, 110, 6255; (c) Kaminsky W, Steiger R. *Polydron*, 1988, 7, 2375; (d) Möhring P C, Coville J N. *J Organomet Chem*, 1994, 179, 1.
- [2] (a) Lisovskii A, Shuter M, Gishvoliner M, et al. *Appl Organomet Chem*, 1998, 12(6), 401; (b) Martin J L. *J Polym Sci, Polymer Chem Edition*, 1984, 22, 3843; (c) Bacskai R. *J Appl Poly Sci*, 1988, 35, 321; (d) Cho H S, Choi Y H, Lee W Y. *Catalyst Today*, 2000, 63, 523.
- [3] Ahlers A, Kaminsky W. *Macromol chem, Rapid Commun*, 1988, 9, 457.
- [4] (a) Jershow A, Ernst E, Hermann W, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 7095; (b) Diamond G M, Chernga A N, Mountford P, et al. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1961, 921.
- [5] (a) Adams R D. *Polyhedron*, 1988, 7, 2251; (b) Raush M D, Spink W C, Conway B G, et al. *J Organomet Chem*, 1990, 383, 227; (c) Hidai M, Mizobe M, Matuzaka H. *J Organomet chem*, 1994, 473, 1; (d) Iorkovic I M, Wrighton M S, Davis W M. *J Am Chem Soc*, 1994, 116, 6220; (e) Adams R D, Barnard T S, Li Z, et al. *J Am Chem Soc*, 1994, 116, 9103.
- [6] Cuenca H, Hermann W A, Asworth T V. *Organometallics*, 1986, 5, 2514.
- [7] (a) Gambarotta S, Chiang M. *Organometallics*, 1987, 6, 897; (b) Wielstra Y, Meetsma A, Gambarotta S, et al. *Organometallics*, 1990, 9, 876; (c) Wielstra Y, Gambarotta S, Spek A L, et al. *Organometallics*, 1990, 9, 2142.
- [8] (a) Reddy K P, Petersen J L. *Organometallics*, 1989, 8, 547; (b) Reddy K P, Petersen J L. *Organometallics*, 1989, 8, 2107; (c) Cacciola J, Reddy K P, Petersen J L. *Organometallics*, 1992, 11, 665.
- [9] (a) Alvaro L M, Cuenca T, Flores C, et al. *Organometallics*, 1992, 11, 3301; (b) Cano A, Cuenca T, Rodriguez G, et al. *J Organomet Chem*, 1993, 447, 51.
- [10] (a) Spink W C, Raush M D. *J Organomet Chem*, 1986, 308, C1; (b) Ho J, Stephan D W. *Organometallics*, 1992, 11, 1014; (c) Bochmann M, Cuenca T, Hardy D T. *J Organomet Chem*, 1994, 484, C10.
- [11] (a) Jüngling S, Mülhaupt R, Plenio H. *J Organomet Chem*, 1993, 484, 191; (b) Lang H, Blan S, Muth A, et al. *J Organomet Chem*, 1995, 490, C32.
- [12] (a) Halty G G. *Coord Chem Rev*, 2000, 199, 235; (b) Halty G G. *Coord Chem Rev*, 1999, 181, 243; (c) 冯作锋, 谢军, 陈斌, 等. *有机化学*, 2001, 21(1), 33.
- [13] (a) Hamura S, YoShida T, Sato M. *US Patent* 5,753,577, 1998; (b) Hamura S, YoShida T, Sato M. *Jpn Laid Open Appl*, 09/227614(1997) (Chemical Abstract 127, 248534t).
- [14] Cuenca T, Galakow M, Jimenez G, et al. *J Organomet Chem*, 1997, 543, 209.

- [15] Diamond G M, Green M L H, Popham N A, et al. *J Chem Soc, chem Commun*, 1994, 3, 727.
- [16] Diamond G M, Cherega A N, Mountford P, et al. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1996, 4, 921.
- [17] Yan X F, Chernega A, Green M L H, et al. *J Mol Catal, A Chem*, 1998, 128, 119.
- [18] Noh S K, Kim J, Jung J, et al. *J Organomet Chem*, 1999, 580, 90.
- [19] (a) Noh S K, Kim J, Lee D H, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35, 3717; (b) Noh S K, Kim S, Kim T, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35, 3717.
- [20] 孙俊全, 潘智达. 未发表.
- [21] 孙俊全, 潘智达. 未发表.
- [22] Tian J, Wang B Q, Chen S S, et al. *Chin J Polym Sci*, 1998, 16(4), 370.
- [23] Ushioda T, Green M L H, Haggitt J, et al. *J Organomet Chem*, 1996, 518, 155.
- [24] Mitnal M, Oouchi K, Hayakawa M, et al. *Polym Bull*, 1995, 35, 677.
- [25] Mitani M, Hayakawa M, Yamada T, et al. *Bull Chem Soc Jpn*, 1996, 69, 2967.
- [26] 胡蔚秋, 孙俊全. 未发表.
- [27] (a) Liang C F, Sun J Q. *J Zhej Univ (Sci)*, 2002, 3(2), 148; (b) 梁成锋, 孙俊全, 胡蔚秋, 阳永荣. *浙江大学学报*, 2002, 36(1), 109.
- [28] Soğa K, Ban H T, Uozum T. *J Mole Catal A Chem*, 1998, 128, 273.
- [29] Lang H, Blaw S, Much A, et al. *J Organomet Chem*, 1995, 490, c32.
- [30] 冯茹, 苏立明, 贺大为, 等. *高分子学报*, 1998, 3, 360.
- [31] Hermann W A, Morawietz M J A, Hermann H F, et al. *J Organomet Chem*, 1996, 509, 115.
- [32] Herman H F, Küker F, Hermann W A, et al. *Eur Pat Appl*, 1996, 742, 225.
- [33] 孙俊全, 潘智达. 未发表.
- [34] 孙俊全, 潘智达. 未发表.
- [35] Lindenberg F, Shribman T, Sieler J, et al. *J Organomet Chem*, 1996, 515, 19.
- [36] Blaschke U, Erker G, Nissinen M, et al. *Organometallics*, 1999, 18, 1224.
- [37] Jin J, Ahn C, Sano T, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38, 3355.
- [38] Jüngling S, Mülhaupt R, Plenio H. *J Organomet Chem*, 1993, 460, 191.
- [39] Spaleck W, Füber F, Bachann B, et al. *J Mole Catal A Chem*, 1998, 128, 279.
- [40] 应来强, 滕洪祥, 赵钰滢, 等. *应用化学*, 2000, 17(1), 18.
- [41] Ying L, Ba X, Zhao Y, et al. *Chin Polym Sci*, 2001, 19(1), 85.
- [42] Ying L, Ba X, Zhao Y, et al. *Chin Polym Sci*, 2001, 19(1), 89.
- [43] Sun J Q, Pan Z D, Hu W Q, et al. *Euro Polym J*, 2002, 38, 545.
- [44] Hu W Q, Sun J Q, Pan Z D, et al. *J Zhej Univ (Sci)*, 2000, 1(2), 157.
- [45] Pan Z D, Sun J Q, Yang S L. *J Zhej Univ (Sci)*, 2000, 1(1), 20.
- [46] Lee D, Yoon K, Noh S, et al. *Polymer*, 1997, 38, 1481.
- [47] Ya K S, Elena S K, Herreoa E, et al. *J Organomet Chem*, 1997, 531(1-2), 19.
- [48] Zhou Z, Wakatsuki Y. *Alloys Comp*, 2000, 303.
- [49] Yuzo M, Masami K, Mitsuo S. *Macromolecules*, 2000, 33(10), 3543.
- [50] Lee D H, Park S K, Noh S K. *ACS Polym Prip, Division of Polym Chem*, 1999, 40(2), 835.
- [51] Künzel A, SoKoLow M, Liu F Q, et al. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1996, 913.
- [52] Nakahara N, Hirano M, Fukuoka A, et al. *J Organomet Chem*, 1999, 572, 81.
- [53] Khvostov A V, Bulychev B M, Belsky V K, et al. *J Organomet Chem*, 1998, 568, 113.
- [54] Andre M, Schottenberger H, Tessadri R, et al. *Chromatographia*, 1990, 30(9-10), 543.
- [55] Wöhrle T, Thewalt U. *J Organomet Chem*, 1993, 447, 45.
- [56] (a) 王序昆, 周晓欣, 张经坤, 等. *科学通报*, 1985, 3, 190; (b) 王序昆, 周晓欣, 张经坤, 等. *科学通报*, 1985, 12, 916.
- [57] Manning A R, O'Dwyer L, Meardle P A, et al. *J Organomet Chem*, 1999, 573, 109.
- [58] Shin J H, Parkin G. *Inorg Chem Commun*, 1999, 2, 428.
- [59] 王积涛, 张蕴文, 许育明, 等. *高等学校化学学报*, 1992, (11), 1401.

The Development of Research on Dinuclear Metallocene Catalysts and Their Application on Olefin Polymerization

BAN Qing, SUN Jun-quan*

(United Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The development of dinuclear metallocene is reviewed. The effects of catalyst structure on polymerization of olefin and polar monomer are summarized. The mechanism about dinuclear metallocene catalysts and the relationship between the structure of dinuclear metallocene catalysts and their activity on olefin polymerization are also discussed in this paper.

Key words: Dinuclear Metallocene; Catalysts; Olefin Polymerization

(上接 40 页)

- [21] Dimitris P, Stergios P, Nikos H J. Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 2494~2507.
- [22] Chen Y, Zhao Y, Cai R, Huang Z E, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998(36): 2653~2663.
- [23] Wang J X, Chen Y, Xu X H, et al. Chemical Research in Chinese Universities, 1995(15): 354~357.
- [24] 郑静, 蔡瑞芳, 陈臻. 复旦学报: 自然科学版, 2000, 39(4): 412~417.
- [25] Faqan P J, Krusic P J, Evans D H, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114(24): 9697~9699.
- [26] 史制强, 陈滇宝, 张文, 等. 2001 年全国高分子学术论文报告会论文集, 上册, a-59.
- [27] 史制强, 陈滇宝, 华静, 等. 合成橡胶工业, 2002, 25(1): 48.
- [28] 史制强, 陈滇宝, 华静, 等. 高分子学报, 在印中, 2002(3): 398~401.

Research on C₆₀ (Fullerene) and its Chloride in Anionic Polymerization

LIU Qing-chun, CHEN Dian-bao, SHI Zhi-qiang, HUA Jing, LIU Qing

(Department of Polymer Science and Technology, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The advanced development of C₆₀ and its chloride in anionic polymerization has been reviewed briefly. C₆₀ can join up with the main chain in the anionic polymerization reaction, resulting in hyperbranched structure; C₆₀ can link carbanions “living” polymer chain to form starlike or linear architecture; and carbanions on C₆₀, the core of the starlike polymerization, may initiate anionic polymerization. The methods controlling the structures of the products and the stability of star polymers are also discussed. Fullerenes chloride can also be used as coupling reagent in the anionic polymerization reaction to form starlike architecture polymer.

Key words: C₆₀ (Fullerene); Fullerenes chloride; Fullerene hybrid polymers; Anionic polymerization