

# 专 论

## 烯烃易位聚合研究新进展 环烯烃开环易位聚合和非环二烯易位聚合

唐舫成 伍 青 卢泽俭

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

**摘要** 本文综述了近年来环烯烃开环易位聚合和非环二烯易位聚合研究新进展, 并对活性开环易位聚合催化剂作了详细概述。

**关键词** 环烯烃, 非环二烯, 开环易位聚合, 活性聚合, 催化剂

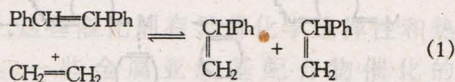
### 1 环烯烃开环易位聚合历史概况

在 50 年代, Ziegler 和 Natta 成功地合成了聚乙烯、聚丙烯<sup>[1]</sup>, 使烯烃配位聚合研究非常活跃, 吸收了不少科学工作者投入这一领域研究。正是在配位聚合研究过程中, 烯烃易位反应和易位聚合得以发现和利用。美国菲利普石油公司在开发中压聚乙烯过程中, 发现异丁烯和 1-丁烯通过铝载体的羰基钼时生成痕量 2-戊烯, 而不是异辛烯, 并将这一现象称为“烯烃歧化反应”(olefin disproportionation)<sup>[2]</sup>。1954 年初, 杜邦公司的 Merckling<sup>[3]</sup> 在合成乙烯/降冰片烯共聚物时, 发现降冰片烯的加入会降低乙烯转化率。随后, 他转向聚合降冰片烯(NBE), 得到一结晶的、重复单元为 1,3-二乙烯基环戊烷的聚合物。Natta 等<sup>[4]</sup> 研究环烯烃均聚反应时, 发现使用不同催化体系, 除得到保留环结构的聚合物外, 还可得到含双键的聚合物, 并称之为“烯烃链节聚合物”(polyalkenamer)。1960 年, Truett 等<sup>[5]</sup> 用金属有机物/TiCl<sub>4</sub> 催化体系证明了降冰片烯存在两类聚合反应: 加成聚合和开环聚合(现称为开环易位聚合)。这一时期, 有机过渡金属化合物催化的烯烃聚合反应发展迅速, 人们的注意力也都集中在烯烃配位聚合研究和应用上, 易位反应往往被当作副反应而忽视<sup>[4]</sup>。

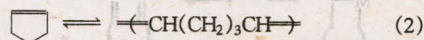
1967 年, Calderon<sup>[6]</sup> 首次提出“易位(metathesis)”这一新概念, 并指出碳碳双键的可逆断裂和再组合是烯烃易位反应机理。这一

突破性进展使烯烃易位反应及其催化剂研究异常活跃。据统计<sup>[4]</sup>, 1966 年至 1976 年, 有关烯烃易位反应专利约 760 篇, 到 1985 年达到 1100 篇左右。烯烃易位反应主要有 3 种类型<sup>[7]</sup>:

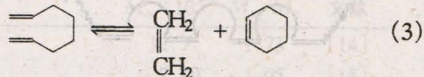
交叉易位反应(cross metathesis)



开环易位反应(ring-opening metathesis)



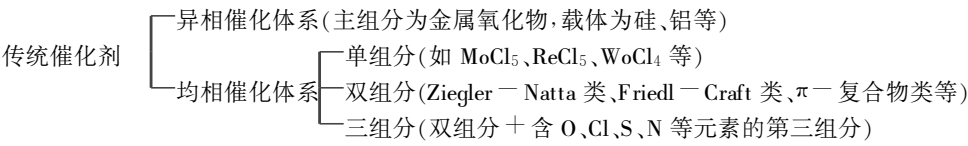
易位降解反应(degradative metathesis)



在 80 年代中期之前, 环烯烃开环易位聚合(Ring-Opening Metathesis Polymerization, 简称 ROMP)所用催化剂大都建立在 Ziegler-Natta 催化剂基础上, 统称为传统催化剂(classical catalyst)<sup>[8,9]</sup>:



唐舫成 1970 年生, 1992 年毕业于北京理工大学化工与材料学院, 同年分配到青岛第六橡胶厂从事生产工艺管理工作, 1994 年考入中山大学高分子研究所就读硕士研究生, 在伍青、卢泽俭教授的指导下从事烯烃的改性和功能高分子的学习和研究。

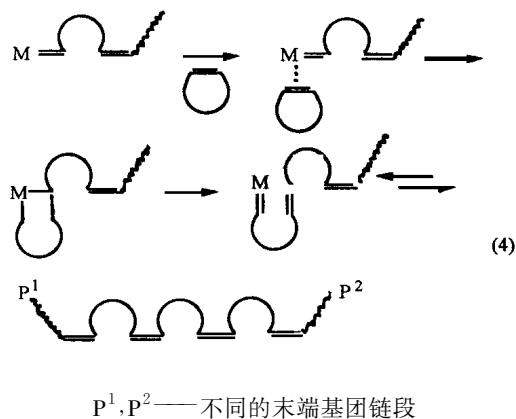


无论是均相催化体系,还是异相催化体系,传统催化剂均存在如下缺点:(1) 易与一些含杂原子官能团反应,限制了利用 ROMP 制取功能高分子;(2) 易发生活性中心与主链双键之间的副反应,使分子量分布变宽;(3) 不利于控制产物分子量和反应速率。

## 2 活性 ROMP 催化剂

### 2.1 金属取代环丁烷催化剂

ROMP 反应机理的研究,从 60 年代开始,先后提出各种不同的机理<sup>[9]</sup>,其中得到广泛认可和接受的是 Ivin<sup>[10,11]</sup>提出的金属取代环丁烷的卡宾机理:



增长链末端的活性金属卡宾与单体双键反应形成金属取代环丁烷中间体,随后环断裂进行链增长。其中关键一步是中间体的形成,中间体一般不稳定,难以分离出来。

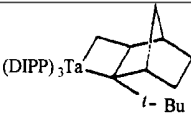
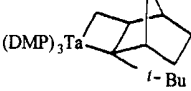
1986 年,Grubbs<sup>[12]</sup>用 Tebbe 试剂合成并分离出稳定的  $\text{Ti}^{[13]}$ 、 $\text{Ta}^{[14,15]}$ 取代环丁烷催化剂,这种催化剂对烯烃的末端双键缺乏易位反应催化活性,但能与环烯烃的双键反应,引发的 ROMP 反应具有活性(Living)特征,产物分子量分布窄,而且活性增长链低温保存一段时间仍具有活性。一些 Ti, Ta 配合物催化环烯烃聚合结果列于表 1。

催化剂 1 与催化剂 2 引发的 NBE 聚合反应差异在于前者的引发反应有诱导期,引发反应比链增长反应慢,而后者则无诱导期。但两者引发的聚合反应动力学是相同的,对单体浓度都呈零级反应,对催化剂浓度呈 1 级反应,因为决定反应速率的是钛取代环丁烷活性链的单体分解反应(环断裂)<sup>[21]</sup>。Ta 取代环丁烷配合物 7, 8 引发的 NBE 聚合机理类似于 Ti 取代环丁烷催化剂。催化剂 8 引发的 NBE 聚合产物分子量分布较宽,可能是单体耗尽后发生第二次易位反应所致<sup>[14,15]</sup>,若将单体转化率控制

表 1 Ti, Ta 取代环丁烷配合物催化环烯烃 ROMP

| 编 号 | 催 化 剂                                   | 单 体       | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w / M_n$ | 文 献      |
|-----|-----------------------------------------|-----------|----------------------|-------------|----------|
| 1   |                                         | NBE       | 2.1                  | 1.08        | [16]     |
| 2   |                                         | NBE       | 3.9                  | 1.10        | [16, 17] |
| 3   | $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$   | a         | 1.2                  | 1.20        | [18]     |
|     |                                         | b         | 1.3                  | 2.48        | [19]     |
|     |                                         | NBE (THF) | 1.1                  | 1.53        | [20]     |
| 4   | $\text{CpTi}(\text{CH}_3)_3$            | NBE (THF) | 1.7                  | 1.76        | [21]     |
| 5   | $\text{CpTi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$   | NBE (THF) | 3.4                  | 1.33        | [22]     |
| 6   | $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SiMe}_3)_2$ | NBE (THF) | 0.99                 | 1.55        | [23]     |

续表

| 编 号 | 催 化 剂                                                                             | 单 体 | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w / M_n$ | 文 献      |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|----------------------|-------------|----------|
| 7   |  | NBE | 2.2                  | 1.63        | [14, 15] |
| 8   |  | NBE | 1.1                  | 2.71        | [14, 15] |

a—外—双环戊二烯;b—2,5—二(甲氧基)—3,4—二(叔丁氧基)—苯并降冰片二烯;  
Cp— $\eta^5$ —环戊二烯;DMP—2,6—二甲基苯氧基;DIPP—2,6—二异丙基苯氧基。

在 75%，则聚合物分子量分布常数  $PDI=1.04$ 。

催化剂 3,4,5,6 是钛取代环丁烷的前体,催化 NBE 的 ROMP 反应过程中能观察到钛取代环丁烷的存在<sup>[20,22,23]</sup>。在这 4 种催化剂引发的 NBE 溶液聚合中,溶剂对 ROMP 反应的影响与溶剂的极性和反应中间体的极性有关<sup>[24]</sup>,如四氢呋喃、吡啶(Py)等路易斯碱溶剂易与中间体形成配合物,降低链增长反应速率。催化剂的取代基不同,溶剂对产物分子量分布和聚合反应速率的影响也不同<sup>[22]</sup>,这种影响可由亲核性共振和中性共振对亚烷基钛结构贡献

的相对大小决定的电子和立体因素来解释<sup>[25]</sup>。

2.2 亚烷基金属配合物催化剂

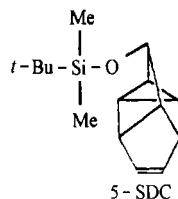
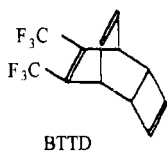
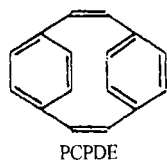
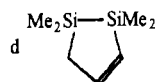
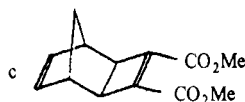
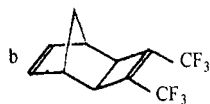
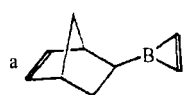
早在 1985 年,Ivin<sup>[26]</sup>等用<sup>1</sup>HNMR 检测到 NBE 及其衍生物与亚烷基金属配合物反应生成的活性卡宾配合物,但没有合成出聚合物。随后 Schrock 发展了一系列亚烷基金属配合物催化剂(金属原子为 Mo<sup>[27]</sup>、Ta<sup>[14]</sup>、W<sup>[28]</sup>、Ru<sup>[29,30]</sup>),这些催化剂有显著化学选择性和热稳定性。一些金属亚烷基配合物催化的 ROMP 反应结果见表 2。

表 2 金属亚烷基配合物催化某些单体 ROMP 反应结果

| 编 号 | 催 化 剂                                                                        | 单 体                   | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w / M_n$ | 文 献      |
|-----|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|-------------|----------|
| 9   | (Ar-O) <sub>3</sub> -Ta(=CH- <i>t</i> -Bu)(THF)                              | NBE                   | 12.7                 | 1.73        | [14]     |
| 10  | (Ar-S) <sub>3</sub> -Ta(=CH- <i>t</i> -Bu)(Py)                               | NBE                   | 2.90                 | 1.05        | [15]     |
| 11  | (PR <sub>3</sub> )(Cl) <sub>2</sub> Ru(=CH-CH=CPh <sub>2</sub> )             | NBE                   | 21.5                 | 2.65        | [31]     |
|     | R 为环己烷基                                                                      | 5-丙烯酸甲酯基-环辛烯          | 2.10                 | 3.15        | [32]     |
|     |                                                                              | 5-丙烯酸甲酯基-环辛烯+1,5-环辛二烯 | 3.30                 | 2.14        | [32]     |
| 12  | W(=CH- <i>t</i> -Bu)(NAr)(O- <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub>                      | a                     | 6.30                 | 1.60        | [33]     |
|     | Ar 为 2,6-二异丙基苯基                                                              | NBE                   | 1.10                 | 1.07        | [34, 35] |
|     |                                                                              | 环戊烯                   | 1.50                 | 1.08        | [36]     |
|     |                                                                              | 环丁烯                   | 0.69                 | 1.04        | [37]     |
| 13  | W(=CH- <i>t</i> -Bu)(NAr)[OCMe(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | a                     | 3.60                 | 1.80        | [33]     |
|     |                                                                              | NBE                   | 40.0                 | 1.60        | [35]     |
| 14  | W(=CH-Ar*)(NAr)[OCMe(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>           | 环戊烯                   | 7.00                 |             | [38]     |
|     | Ar* 为 O-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                     | 环戊烯+PCPDE             | 6.00                 |             | [39]     |
| 15  | Mo(=CH- <i>t</i> -Bu)(NAr)(OR) <sub>2</sub>                                  | 3,4-环丁烯二甲酸乙酯          | 8.10                 | 1.0~1.13    | [40]     |
|     | R 为 CMe <sub>3</sub>                                                         | 苯并降冰片二烯               | 2.30                 | 1.04        | [41]     |
|     |                                                                              | 5,6-二(甲酯基)-降冰片二烯      | 1.20                 | 1.04        | [27, 41] |
|     |                                                                              | 5,6-二(三氟甲基)-降冰片二烯     | 1.50                 | 1.05        | [41]     |
|     |                                                                              | NBE + CH=CH + NBE     | 2.10                 | 1.05        | [42]     |
|     |                                                                              | NBE                   | 22.0                 | 1.06        | [43]     |

续表

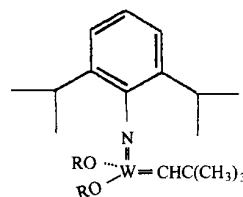
| 编 号 | 催 化 剂                                              | 单 体                    | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w / M_n$ | 文 献     |
|-----|----------------------------------------------------|------------------------|----------------------|-------------|---------|
|     |                                                    | 5,6-二(甲酯基)-降冰片烯        | 3.70                 | 1.12        | [43]    |
|     |                                                    | NBE+5,6-二(甲酯基)-降冰片烯    | 5.70                 | 1.06        | [44]    |
|     |                                                    | 5-腈基-降冰片二烯             | 2.48                 | 1.05        | [44]    |
|     |                                                    | N-苯基-5-降冰片烯基-2,3-二甲酰亚胺 | 2.10                 | 1.06        | [44]    |
|     |                                                    | NBE+5-腈基-降冰片烯          | 5.60                 | 1.05        | [44]    |
|     |                                                    | 3,3-二甲基-环丁烯            | 1.17                 | 1.60        | [45]    |
|     |                                                    | NBE+BTDD <sup>#</sup>  | 1.30                 | 1.06        | [46,47] |
|     |                                                    | 5,6-二(三氟甲基)-降冰片二烯      | 2.70                 | 1.05        | [27]    |
|     |                                                    | b                      | 2.30                 | 1.05        | [48]    |
|     |                                                    | c                      | 2.30                 | 1.06        | [48]    |
| 16  | $Mo(=CH-t-Bu)(NAr)(OR')_2$<br>$R'$ 为 $CMe(CF_3)_2$ | 3,4-环丁烯二甲酸乙酯           | 1.30                 | 1.30        | [40]    |
|     |                                                    | 3,4-环丁烯二甲酸乙酯+1,5-环辛二烯  | 3.40                 | 1.32        | [40]    |
| 17  | $Mo(=CHCPhMe_2)(NAr)(CH_3(CF_3)_2CO)_2$            | d                      | 1.00                 | 1.42        | [49]    |
| 18  | $Mo(=CHCPhMe_2)(NAr)(O-t-Bu)_2$                    | DC                     | 1.49                 | 1.09        | [50]    |
|     |                                                    | 5-SDC                  | 0.93                 | 1.44        | [50]    |
|     |                                                    | NBE                    | 88.0                 | 1.18        | [51,52] |
|     |                                                    | NBE+5-SDC              | 96.0                 | 1.20        | [51,52] |
|     |                                                    | DC+5-SDC               | 7.00                 | 1.27        | [51,52] |
|     |                                                    | NBE+DC                 | 1.10                 | 1.78        | [51,52] |



设计性能优越的亚烷基金属配合物催化剂,与金属原子相连的配位体的选择非常重要<sup>[53]</sup>。催化剂 10 带硫醚配位体,对一般烯烃没有活性,但能较好引发 NBE 聚合,<sup>1</sup>HNMR 观察到增长活性链末端基为亚烷基 Ta 配合物,这与催化剂 9 引发的 NBE 聚合反应增长链末端基是环 Ta 类不同<sup>[14,15]</sup>。催化剂 11 的磷配位体结构一改变,催化活性也随着改变<sup>[54]</sup>,如 R 为苯基只能催化高张力环烯烃和富电子烯烃<sup>[55]</sup>,而 R 为环己烷基,活性较高,能催化聚合低张力环烯烃如环辛烯<sup>[30,32]</sup>。有人曾试用不同的阴离子取代催化剂 11 的氯配位体<sup>[54,56]</sup>,使中心原子 Ru 更具亲电性,但只改变了对高张力环烯烃 ROMP 反应的链增长速率,

而没有改变对一般烯烃易位反应的催化活性。最近, Wu 等<sup>[57]</sup>合成了一系列亚烷基 Ru 配合物,其中  $(PPh_3)_2(CF_3COO)_2Ru=CH-CH=CPh_2$ 、 $(PPh_3)_2ClRu=$  、 $(PPh_3)_3Cl_2Ru=$   能较好催化聚合 NBE。

$M(NAr)(OR)_2(CH-t-Bu)(M \text{ 为 } Mo^{[58]}、W^{[59]})$  是亚烷基金属配合物类催化剂中效果较好的一类,结构式如下图。



其中  $\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(i-\text{Pr})_2$  配位体是目前唯一能稳定金属中心的配位体,能降低双分子分解反应<sup>[7]</sup>。这种四配位体结构只允许少量单体攻击金属原子形成五配位金属取代环丁烷,同时还能阻止主链内反应发生,使聚合物分子量分布较窄<sup>[7,60]</sup>。催化剂的活性随烷氧基吸电子能力差异而不同<sup>[61]</sup>,依次为  $-\text{OCMe}_3 < -\text{OCMe}_2(\text{CF}_3) < -\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ , 因此催化剂 13, 16 [带有  $-\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$  配位体] 是末端烯烃,尤其是非环二烯烃易位反应的有效引发剂<sup>[62]</sup>,而催化剂 12, 15 只能引发环烯烃易位反应<sup>[41]</sup>。最近, Sunaga 等<sup>[63]</sup>发现聚降冰片烯的 *cis* 双键含量与催化剂烷氧基的亲电性有关。随着烷氧基吸电子能力增加,聚降冰片烯的 *cis* 含量也增加。其他环烯烃如 2, 3-二(三氟甲基)降冰片二烯, 2, 3-二(甲酯基)降冰片二烯也有类似规律,用催化剂 16 得到全 *cis* 聚合物<sup>[62,64]</sup>,用催化剂 15 得到全 *trans* 聚合物<sup>[65]</sup>。另外, Mo 类催化剂对极性官能团的惰性要比 W 类高<sup>[8]</sup>,亚烷基 Mo 配合物能催化聚合取代降冰片烯衍生物(取代基为酯基、醚基、氟烷基、腈基等),而 W 类则不能。

最近 Robert 等<sup>[66]</sup>首次报道了过渡金属 Re 的亚烷基配合物  $\text{Re}(\equiv\text{CH}-t-\text{Bu})[\text{C}(t-\text{Bu})(\text{O}-\text{CMe}(\text{CF}_3)_2)_2]$  能做烯烃易位反应催化剂。聚合反应缓慢,只能用作异相催化剂。除此之外亚烷基 Re 配合物虽报道了几种<sup>[12]</sup>,但没有一种具有易位反应活性。

目前,上述四配位体催化剂被认为最具有易位反应催化活性,催化环烯烃开环易位聚合具有以下优点<sup>[8]</sup>:聚合体系有活性特征;催化活性能较好控制;对某些官能团有惰性;产物分子量分布也较窄。存在问题<sup>[60]</sup>:只能用于张力环烯烃,还不能有效的控制聚合物立体结构。因此中间体金属取代环丁烷的形成与分解、聚合物的立体结构的控制,仍需深入研究<sup>[67,68]</sup>。

综观 ROMP 催化剂的研究, V、IV 族过渡金属的有机配合物是 ROMP 的有效催化剂,并有了深入研究<sup>[69]</sup>。VIII 族过渡金属的易位反应

催化剂往往具有较高活性及对极性官能团较好惰性,但其反应机理及中间体仍模糊不清<sup>[70]</sup>。目前使用的高氧化态有机金属配合物催化剂对极性官能团具有有限惰性<sup>[71,72]</sup>,这种惰性与过渡金属在元素周期表中的位置有一定联系。对此, Grubbs<sup>[73]</sup>总结出如下反应活性顺序表(表 3)中心原子从 Ti 向右移,含有更多 d 电子,金属也变得越软,这种倾向有助于引发烯烃的易位反应,对烯烃的选择性也越高。

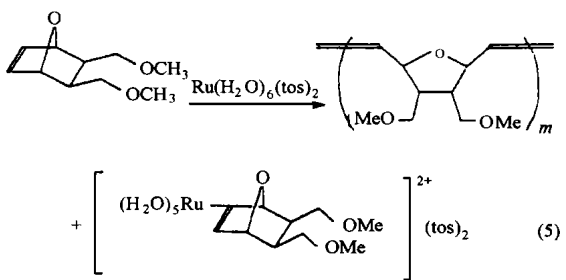
表 3 有机过渡金属配合物与官能团、烯烃的反应活性顺序表

|      | Ti                               | W                                | Mo                               | Ru                               |
|------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 活性增加 | 醇、水<br>酸<br>醛<br>酮<br>酯、酰胺<br>烯烃 | 醇、水<br>酸<br>醛<br>酮<br>烯烃<br>酯、酰胺 | 醇、水<br>酸<br>醛<br>烯烃<br>酮<br>酯、酰胺 | 烯烃<br>醇、水<br>酸<br>醛<br>酮<br>酯、酰胺 |

### 3 水溶液 ROMP

一般金属有机物催化剂,对氧气、水和杂原子取代基很敏感,限制了它们的实验研究和工业应用<sup>[74]</sup>。因此寻求对官能团有较好惰性,又能在水溶液和空气气氛中进行 ROMP 的催化剂,对于实现 ROMP 工业应用具有深刻意义。V、VI 族过渡金属的亚烷基配合物、金属取代环丁烷类催化剂,虽能引发活性 ROMP,但对含杂原子官能团具有有限惰性。相比之下, VIII 族过渡金属的易位反应催化剂对官能团有更好惰性,但用于 ROMP 反应往往需较长引发时间<sup>[72]</sup>。Grubbs 等<sup>[69]</sup>发现以水为溶剂,  $\text{RuCl}_3$  催化 7-氧降冰片烯的 ROMP 反应,引发时间从 22~24h (有机溶剂)缩短到 30~35min,水可起到共引发剂作用。另外  $\text{RuCl}_3$  水溶液催化聚合 5, 6-二(甲氧基甲基)-7-氧降冰片烯(见表 4.1),不仅溶液能循环使用,而且在以后聚合反应中具有更高活性,使用 2, 3 次后,引发时间从原来的 37.5s 缩短到 10~12s。含催化剂的水溶液至少能循环使用 14 次,且活性不会降低。催化剂  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})_2$  (tos 为对甲苯磺

酸盐)也有类似现象, Novak 据此提出如下机理<sup>[75]</sup>:



I 的水溶液具有非常高的催化活性(引发时间 10~12s),实验过程中已观察到它的存在。一些单体的水溶液 ROMP 见表 4。

目前,水溶液 ROMP 反应所用的单体只限于高张力的双环烯烃<sup>[81]</sup>,低张力环烯烃如环辛烯在 Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(tos)<sub>2</sub> 催化下,产物为成平衡关系的环状低聚物和高聚物,产率仅 5%~10%, Ru 类催化剂聚合低张力环烯烃困难在于引发反应。环戊烯用 Ru 配合物催化在任何条件下

表 4 水溶液 ROMP 所用的单体及催化剂

| 编号 | 催化剂                                                  | 单 体 | $M_n \times 10^{-5}$   | $M_w/M_n$ | 文 献     |
|----|------------------------------------------------------|-----|------------------------|-----------|---------|
| 1  | $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$            |     | 1.5                    | 2.5       | [76,77] |
|    |                                                      |     | 2.2~3.7                | 1.8~2.3   | [78]    |
| 2  | $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$            |     | (0.007~1) <sup>a</sup> | >2        | [76]    |
| 3  | $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})_2$      |     | 3.0                    | 1.4~2.2   | [79]    |
|    |                                                      |     | 6.3                    | 1.3       | [7]     |
|    |                                                      |     | 2.8                    | 1.5       | [80]    |
|    |                                                      |     | 7.7                    | 1.2       | [7]     |
| 4  | $\text{K}_2[\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ |     | 2.9                    | 1.9       | [80]    |
|    |                                                      |     |                        |           |         |

a—加入链转移剂,调节分子量。

都难以聚合<sup>[82]</sup>,但加入 5%的 7-氧降冰片烯就能发生共聚反应,说明单体的双环结构对于引发中心的形成是必需的。

最近, Lu 等<sup>[83]</sup>报道了水分散体法(water dispersion)ROMP 反应。在水中加入非离子表面活性剂 F127,形成颗粒半径 0.03μm 左右的

稳定分散层。F127 以一定浓度的胶束形式存在, 聚合反应在水相和胶束内进行, 聚合产物与水溶液 ROMP 产物无很大差别。这种方法有点类似乳液聚合, 乳液 ROMP 反应早在 30 年前<sup>[84]</sup>就有人尝试过, 都以失败或低转化率而告终。

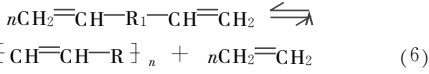
水溶液 ROMP 一般具有以下特点: 水对 Ru<sup>3+</sup> 类催化剂不可缺少<sup>[70]</sup>; 无论用哪种 Ru 类催化剂, 聚合过程必然形成 ( I )<sup>[85]</sup>; 大多数情况下, Ru ( H<sub>2</sub>O )<sub>6</sub> ( tos )<sub>2</sub> 是最好的催化剂前体<sup>[70]</sup>; 对大多数含杂原子官能团有惰性<sup>[81]</sup>; 存在链转移反应, 产物分子量分布大于或等于 2。存在的问题<sup>[86, 87]</sup>: (1) 活性中心是卡宾还是金属环丁烷未能确定; (2) 聚合机理还不清楚。

4 非环二烯易位聚合

非环二烯易位聚合 ( Acyclic Diene Metathesis 简称 ADMET ) 早在 20 年前就有人

提出<sup>[88]</sup>, 但早期研究用 lewis 酸类催化剂, 往往得到环化产物, 不易得到线型聚合物<sup>[11]</sup>。如 Wagener<sup>[89]</sup>曾用 WCl<sub>5</sub>/EtAlCl<sub>2</sub> 催化 1, 9-癸二烯聚合, 得到低聚物和交联产物, 因此在 70 年代中期, ADMET 的研究也就中断了<sup>[90]</sup>。随着 Schrock 类催化剂的出现<sup>[60]</sup>, ADMET 的研究在 80 年代末又重新开始, 并取得一些令人瞩目的结果。

ADMET 聚合反应属于缩聚反应, 具有反应平衡, 逐步增长等特点<sup>[89]</sup>:

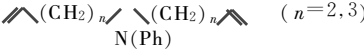
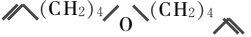
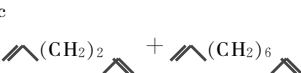
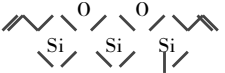
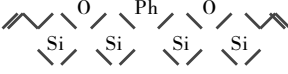
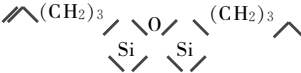
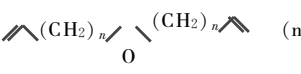
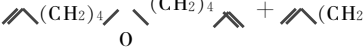
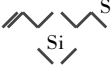
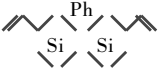
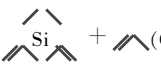
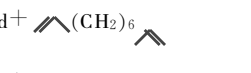
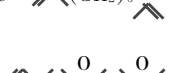
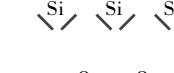
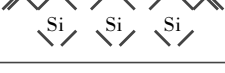


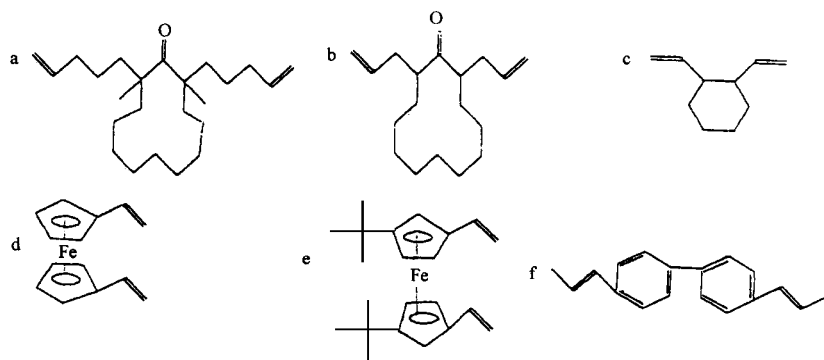
只有不断排除平衡体系的乙烯, 才能得到高聚物。目前用于 ADMET 聚合反应的无 Lewis 酸催化剂, 均为 Schrock 类催化剂 M (CHCMe<sub>2</sub>R) (NAr) [OCMe (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M 为 Mo、W; R = Me、Ph)。一些单体的 ADMET 聚合情况见表 5。

表 5 M (CHCMe<sub>2</sub>R) (NAr) [OCMe (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 催化的 ADMET 聚合

| 编号 | 催化剂    | 单 体 | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w / M_n$ | 文献       |
|----|--------|-----|----------------------|-------------|----------|
| 1  | M = Mo |     | 5.7                  | 1.9         | [91]     |
|    | R = Ph |     | 5.3                  | 1.9         | [92]     |
|    |        |     | 0.8~1.2              | 1.8~2.0     | [93, 94] |
|    |        |     | 0.5~1.2              | 2.3~2.7     | [95, 96] |
|    |        |     | 1.8                  | 1.9         | [95, 96] |
|    |        |     | 0.4                  | 2.1         | [97]     |
|    |        |     | 3.2                  | 1.7         | [98, 99] |
|    | a +    |     | 1.6                  | 1.7         | [98, 99] |
|    | b +    |     | 0.06                 | 1.9         | [98, 99] |
|    |        |     | 1.6                  | 1.9         | [100]    |
|    |        |     | 0.3~1.6              | 1.5~1.9     | [101]    |

续表

| 编号 | 催化剂    | 单 体                                                                                         | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w / M_n$ | 文献    |
|----|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|-------|
|    |        |  $(n=2,3)$ | 0.8~1.4              |             | [102] |
|    |        |            | 1.7                  | 1.8         | [103] |
| c  |        |            | 0.8                  | 1.9         | [104] |
|    |        |            | 0.8                  | 1.9         | [105] |
|    |        |            | 1.5                  | 1.7         | [106] |
|    |        |            | 3.2                  | 1.7         | [106] |
|    |        |            | 0.14                 | 1.2         | [107] |
|    |        |            | 3.2                  | 1.7         | [107] |
| 2  | $M=W$  |            | 1.5~1.8              | 1.7~2.0     | [108] |
|    | $R=Me$ |           | 0.6                  | 1.7         | [109] |
|    |        |          | 1.2                  | 1.9         | [110] |
|    |        |          | 5.0                  | 1.1         | [110] |
|    |        |          | 1.5                  | 1.3         | [110] |
|    |        |          | 0.8                  | 2.1         | [110] |
| 3  | $M=W$  |          | 0.3                  | 2.6         | [111] |
|    | $R=Ph$ |          | 1.1                  | 1.7         | [111] |
|    |        |          | 0.8                  | 1.7         | [112] |
|    |        |          | 2.7                  | 1.9         | [113] |



Wagener<sup>[89]</sup>对1,9-癸二烯的ADMET聚合反应提出的机理如图1(催化剂用 $\text{LnM}=\text{CR}_2$ 表示)。首先单体与催化剂加成反应形成金属取代环丁烷,随后环断裂生成金属亚甲基配合物,进入ADMET聚合反应环,金属环的不断断裂和形成以及小分子的排除推动聚合反应的完成。与ROMP反应不同的是ADMET聚合链每步增长需要形成两个金属取代环丁烷<sup>[112]</sup>(见下图横线部分),而不是一个。另外单体环化形成六、七元环的副反应也可能存在<sup>[114,115]</sup>。最近,Tao<sup>[116]</sup>报道了共轭单体1,3-戊二烯、1,3,5-庚三烯的ADMET聚合反应,聚合反应速率比非共轭单体快,机理相似。

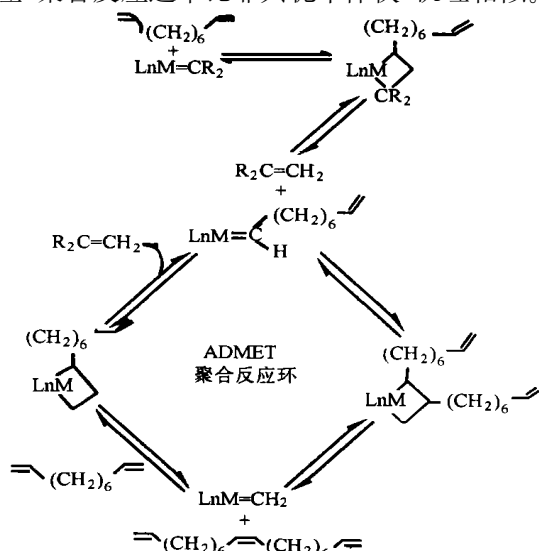


图1 ADMET聚合反应机理

要成功地聚合带官能团或者带取代烷基的非环二烯,需考虑两方面因素。一是间隔基个数 $n$ (官能团与末端双键之间 $-\text{CH}_2-$ 个数)若小于2,不能发生ADMET聚合反应<sup>[93~96,101]</sup>。Wagener称之为“负邻位基团效应”<sup>[95~97]</sup>,其原因可能是官能团极化烯烃双键,阻碍了中间体的形成,或者官能团与中心金属配位。但对于 $-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)-$ <sup>[134]</sup>和 $-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 官能团<sup>[106]</sup>, $n=1$ 也能聚合。二是立体因素,非环二烯的烯丙基位若有取代烷基,对于中间体形成有阻碍作用<sup>[106]</sup>。如3-甲基-1,4-戊二烯不能发生易位反应;而3-甲基-1,5-己二烯可通过未在烯丙基位取代的双键进行易位反应,形成二聚体<sup>[117]</sup>。因此应避免烯丙基位有取代烷基的存在<sup>[118]</sup>。

ADMET聚合反应是个平衡反应,只有不断排除生成的乙烯才能得到聚合物。若加入乙烯,反应应向解聚方向进行。实际上,反应体系若存在乙烯,聚合与解聚几乎同时进行<sup>[89]</sup>。利用这点,可对废旧不饱和聚合物进行解聚。如商业聚丁二烯用不含Lewis的催化剂解聚得到1,5-戊二烯<sup>[119]</sup>;若加入含硅官能团的末端烯烃,解聚产物为含硅的远螯聚丁二烯(低聚物)<sup>[120]</sup>。ADMET解聚反应给循环使用不饱和和聚合物带来了希望。

对于ADMET聚合反应,Wagener认为只要遵循一定的合成规则(“负邻位基团效应”和

立体基团影响),就能合成出线型结构、带官能团的均聚物或共聚物。目前 ADMET 聚合反应和解聚反应的研究还处于起始阶段,其应用研究,尤其是很有前途的解聚反应,都有待于深入。

## 5 参考文献

- 1 Boor J. et al. Ziegler-Natta Catalysis and Polymerization. New York: Academic Press, 1979
- 2 Banks R L. Chemtech, 1986, 16, 112
- 3 Merckling N G. et al. U. S. 2721189. (1954/1955)
- 4 Streck R. et al. J. Mol. Cat., 1988, 46, 305
- 5 Truett W L. et al. J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2237
- 6 Calderon N. et al. Tetrahedron Lett., 1967, 32, 3327
- 7 Yavuz imamoglu. et al. Olefin Metathesis & Polymerization Catalyst. London: Kluwer Academic Publishers, 1990
- 8 Schrock R R. Pure Appl Chem., 1994, 66(7), 1447
- 9 Dragutan V. et al. Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefin. Bucuresti: Editur Academiei. 1985
- 10 Jonston J A. Macromolecules, 1991, 24, 5532
- 11 Ivin K J. Olefin Metathesis. London: Academic Press, 1983
- 12 Grubbs R H. et al. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 2771
- 13 Grubbs R H. Polm Prepr., 1991, 32(2), 711
- 14 Wallace K C. et al. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 4964
- 15 Wallace K C. et al. Macromolecules, 1987, 20, 450
- 16 Gillion L R. et al. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 733
- 17 Risse W. et al. Macromolecules, 1989, 22, 1558
- 18 Risse W. et al. Makrmol Chem. Rapid Commun., 1989, 10, 73
- 19 Petasis N A. et al. Polym Prepr., 1993, 34(2), 390
- 20 Petasis N A. et al. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 7208
- 21 Risse W. et al. J. Mol. Catal., 1991, 65, 211
- 22 Howard T R. et al. J. Am. Chem. Soc., 1986, 102, 6876
- 23 Ansyln E V. et al. J. Am. Chem. Soc., 1987, 103, 4881
- 24 Petasis N A. et al. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 6392
- 25 Cundari T R. et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 114, 539
- 26 Kress J. et al. J. Chem. Soc., Chem Commun., 1985, 9, 874
- 27 Basen G C. et al. Polym Commun., 1989, 30, 258
- 28 Schrock R R. et al. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 1423
- 29 Nguyen S T. et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 3974
- 30 Grubbs R H. et al. Polym Prepr., 1994, 35(1), 688
- 31 Hillmyer M A. et al. Polym Prepr., 1993, 34(2), 338
- 32 Maughon B R. et al. Polym Prepr., 1995, 35(1), 471
- 33 Chung T C. et al. Macromolecules, 1991, 24, 2675
- 34 Wu Z. et al. Polym Prepr., 1991, 32(1), 447
- 35 Schrock R R. et al. Macromolecules, 1987, 20, 1169
- 36 Schrock R R. et al. Macromolecules, 1989, 22, 3193
- 37 Wu Z. et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 146
- 38 Thorncsany E. et al. J. Mol. Catal., 1992, 76, 101
- 39 Thorncsany E. et al. J. Mol. Catal., 1993, 84, 253
- 40 Perrott M G. et al. Polym Prepr., 1993, 34(2), 520
- 41 Bazan G C. et al. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 8378
- 42 Park L Y. et al. Macromolecules, 1991, 24, 3489
- 43 Schrock R R. J. Mol. Catal., 1988, 46, 243
- 44 Bazen G C. et al. Macromolecules, 1991, 24, 4495
- 45 Wu Z. et al. Macromolecules, 1995, 28, 3502
- 46 Knoll K. et al. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 4424
- 47 Krouse A. et al. Macromolecules, 1988, 21, 1885
- 48 Saunders R S. et al. Macromolecules, 1995, 28, 4347
- 49 Lawrence R S. et al. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 10374
- 50 Lautens M. et al. Macromolecules, 1991, 21, 1425
- 51 Lautens M. et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1993, 31, 569
- 52 Lautens M. et al. Macromolecules, 1989, 22, 4132
- 53 Aida T. J. Prog. Polym. Sci., 1994, 19(3), 510
- 54 Nguyen S T. et al. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 9858
- 55 Wu Z. et al. Macromolecules, 1993, 26, 4975
- 56 Feldman J R. et al. Prog. Inorg. Chem., 1991, 39, 1
- 57 Wu Z. et al. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5503
- 58 Bazan G C. et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 6989
- 59 Murdzk J S. et al. Macromolecules, 1987, 20, 2640
- 60 Schrock R R. Acc. Chem. Res., 1990, 23(5), 159
- 61 Schrock R R. et al. J. Organomet. Chem., 1986, 300, 249
- 62 Nel J G. et al. Polm Prepr., 1989, 30(1), 283
- 63 Sunaga T. et al. Macromolecules, 1994, 27, 4043
- 64 Mcconville D H. et al. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 4413
- 65 Feast W J. et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 16, 1157
- 66 Robert T. et al. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 2448
- 67 Oskam J H. et al. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 11831
- 68 Benedicto A D. et al. Macromolecules, 1992, 25, 5893
- 69 Novak B M. Adv. Polm. Sci., 1992, 102, 47
- 70 Novak B M. et al. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 7542
- 71 Schrock R R. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 3875
- 72 Johnson L K. et al. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 5384
- 73 Grubbs R H. J. Macro. Sci., Pure Appl. Chem., 1994, A(31), 1821
- 74 Chung T C. Macromolecules, 1988, 21, 865
- 75 Feast W J. et al. Polymer Bull., 1991, 25, 343
- 76 Feast W J. et al. Polymer, 1991, 32, 558
- 77 Lu S Y. et al. Macromolecules, 1992, 25, 2692
- 78 Mikhall A T. et al. Polym. Bull., 1995, 34, 385
- 79 Hillmyer M A. et al. Macromolecules, 1992, 25, 3345

- 80 Zenkl E, et al. J Mol Catal, 1992, 76, 1
- 81 France M B, et al. Macromolecules, 1993, 26, 4739
- 82 Grubbs R H. Polym Prepr, 1992, 33(1), 1225
- 83 Lu S Y, et al. Polym Inter, 1993, 32, 1
- 84 Micheloti F W, et al. Polym Prepr, 1965, 5, 224
- 85 Visvathan T, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 48, 1289
- 86 Grubbs R H, et al. Polym Prepr, 1992, 33(1), 168
- 87 Grubbs R H, et al. Polym Prepr, 1991, 32(3), 711
- 88 Dall'Asta. Pure Appl Chem, 1973, 133, 1
- 89 Wagener K B, et al. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64, 83
- 90 Wagener K B, et al. Polym Prepr, 1991, 32(1), 445
- 91 Wagener K B, et al. Polym Prepr, 1989, 30(1), 130
- 92 Wagener K B, et al. Macromolecules, 1991, 24, 2649
- 93 Patton J P, et al. Polym Prepr, 1992, 33(1), 1066
- 94 Wagener K B, et al. Macromolecules, 1991, 24, 5273
- 95 Patton J P, et al. Macromolecules, 1992, 25, 3862
- 96 Brzezinska K, et al. Macromolecules, 1992, 25, 2049
- 97 Bauch C G, et al. Makromol Chem, Rapid Commun, 1991, 12, 413
- 98 Patton J P, et al. Polym Prepr, 1992, 33(1), 1070
- 99 Wagener K B, et al. Polym Inter, 1993, 32, 411
- 100 Wagener K B, et al. Macromolecules, 1993, 26, 249
- 101 Gara J E, et al. Macromolecules, 1993, 26, 283
- 102 Portmess J D, et al. Polym prepr, 1995, 36(1), 614
- 103 Wagener K B, et al. Makromol Chem, Rapid Commun, 1992, 13, 75
- 104 Konzeldman J, et al. Polym Prepr, 1992, 33(2), 110
- 105 Wagener K B, et al. Macromolecules, 1990, 23, 5155
- 106 Smith D, et al. Macromolecules, 1993, 26, 1633
- 107 Wagener K B, et al. Polym Prepr, 1992, 33(1), 1078
- 108 Wagener K B, et al. Macromolecules, 1991, 24, 5273
- 109 Wagener K B, et al. Makromol Chem, 1990, 191, 365
- 110 Wagener K B, et al. Macromolecules, 1991, 24, 6073
- 111 Gamble A S, et al. Makromol Chem, Rapid Commun, 1992, 13, 109
- 112 Smith D W, et al. Macromolecules, 1993, 26, 3533
- 113 Smith D W, et al. Polym Prepr, 1992, 33(2), 112
- 114 Fu G C, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114, 5246
- 115 Fu G C, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114, 7324
- 116 Tao D, et al. Macromolecules, 1994, 27, 1281
- 117 Konzelman J, et al. Polym Prepr, 1992, 33(1), 1072
- 118 Marmo J C, et al. Polym Prepr, 1995, 36(1), 437
- 119 Cummings S, et al. Polym Prepr, 1995, 36(1), 697
- 120 Marmo J C, et al. Macromolecules, 1993, 26, 2137

## Recent Advances in Olefin Metathesis Polymerization

### Ring-opening Metathesis Polymerization of Cyclo-olefin and Acyclic Diene Metathesis Polymerization

Tang Fangcheng, Wu Qing, Lu Zejian

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

**Summary** In this paper a review on the development of ring-opening metathesis polymerization of cyclo-olefin and acyclic diene metathesis polymerization in the recent few years is presented. The catalysts for the living ring opening metathesis polymerization are described in detail.

**Key words** Cyclo-olefin, Acyclic diene, Ring-opening metathesis polymerization, Living polymerization Catalyst