

单组分稀土聚合催化剂研究进展

滕洪祥, 应来强, 巴晓薇, 金鹰泰*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要:以 77 篇代表性文献综述了单组分稀土聚合催化剂的最新进展, 重点介绍这一催化剂的主要特征, 并指出了有待解决的几个问题。

关键词:稀土金属有机化合物; 单组分催化剂; 聚合; 进展

稀土金属有机化学自 Wilkinson 和 Birmingham 合成 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 开始^[1], 至今已有 44 年的历史, 据不完全统计, 已经有 1100 多篇论文报道了 2100 多种稀土金属有机化合物^[2,3]。

在聚合催化剂领域里, 最为重要的发展是它们用来生产双烯橡胶和作为单组分催化剂 (Single-Component Catalyst) 的应用^[4]。对于前者, 高顺式-1, 4-聚丁二烯和聚异戊二烯橡胶实现了商业化, 如 Bayer 公司的 Buna-22, -23, -24, 俄罗斯的 CKN-5, EniChem 公司的 Neocis-40, -60、中国科学院长春应用化学研究所与台湾 ChiMei 公司合作的 Nd-BR 等; 后者的发展使得稀土金属有机化学与高分子化学的联系更加紧密, 有时很难确切回答一个化学家从事的研究领域是金属有机化学还是高分子化学。

如果把邻二甲烷基苄基铈配合物看作是用于聚合的第一个稀土金属有机化合物催化剂^[5], 那么今年是 20 周年。

本论文重点介绍无任何助催化剂和载体的“单组分稀土聚合催化剂”的最新进展, 以下分主要特征和存在问题两个部分介绍。

1 单组分稀土金属有机化合物催化剂的主要特征

1.1 广泛的单体适应性

到目前为止, 至少有 26 种单体能以单组分稀土金属有机化合物催化剂催化聚合, 可获得至少 42 种聚合物(包括无规和嵌段共聚物)(表 1)。其中有乙烯、 α -烯烃和苯乙烯等烯烃和乙烯基单体, 也有甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和丙烯腈等极性单体, 还有 ECH、THF 和内酯等环状单体。

一般说来, 3d 族过渡金属如钛、锆等催化剂对烯烃聚合有很高的聚合活性且对聚合物也有较高的立体规整度, 但由于 3d 空轨道参与成键, 对极性单体难于聚合。而稀土金属 4f 轨道被屏蔽, 极性单体不易成键, 有聚合活性。同时也由于 4f 轨道被屏蔽, 与 d 区金属相比, 稀土与配体作用较弱, 电子效应和空间效应显得更重要。

1.2 很高的聚合活性

在烯烃聚合领域, 令人感兴趣的消息首先于 1985 年来自 Marks 等人的报道^[12]。据称活性配合

作者简介:滕洪祥(1973-), 男, 中科院长春应化所高分子化学专业硕士研究生, 研究方向为茂稀土化合物合成及其在极性单体聚合中的应用, 已发表论文 5 篇。

* 通讯联系人, 本文系一日本广岛第七届亚洲化学会议的邀请报告。

表 1 单组分稀土催化剂催化聚合的单体

单体类型	单体
烯烃单体	乙烯(E) ^[5~21,27,48,64] , 丙烯 ^[15,22~24] , 1-丁烯 ^[24] , 1,5-己二烯 ^[20,21] , 1-己烯 ^[20,21,24~26] 1-戊烯 ^[20,21,24~27] , E/1-己烯 ^[28] , E/苯乙烯(St) ^[28] , 异戊二烯(Ip) ^[29~35] , 丁二烯(Bd) ^[29~35,68] , St ^[35~38] , E/甲基丙烯酸甲酯(MMA) ^[19,21] , E/丙烯酸甲酯(MA) ^[19,21] , E/丙烯酸乙酯(EA) ^[19,21] , E/ δ 戊内酯(VL) ^[19,21] , E/己内酯(CL) ^[19,21]
极性单体	MMA ^[39~53] , 甲基丙烯酸乙酯(EMA) ^[19,21,44,45,48,50] , 甲基丙烯酸异丙酯(iPMA) ^[4b] 甲基丙烯酸特丁酯(<i>t</i> BMA) ^[4b] , AM ^[4b] , EA ^[4b] , 丙烯酸正丁酯(<i>n</i> BA) ^[4b] , 丙烯酸特丁酯(<i>t</i> BA) ^[4b] , MMA/MA ^[50] , MMA/EMA ^[45,50] , MMA/iPMA ^[45] , MMA/ <i>n</i> BA ^[50] , MMA/EMA ^[45] , MMA/iPMA ^[45] , MMA/ <i>n</i> BA/MMA ^[48,50] , MMA/EA/MMA ^[48,50] , MA/EA ^[19,21,50] , MA/ <i>n</i> BA ^[4b] , EA/ <i>n</i> BA ^[4b] , MMA/VL ^[21] , MMA/CL ^[21] , MMA/ β 丙醇酸内酯(PL) ^[21] , MMA/MPL ^[21] , 丙烯腈 ^[64,55] , 异氰酸酯 ^[66] , 环碳酸酯 ^[67]
环烯烃单体	氯代环丙烷(ECH) ^[58] , 四氢呋喃(THF) ^[58] , DL-丙交酯 ^[59] , PL ^[21,48] VL ^[21,43,45~48] , CL ^[21,43,5~48,65,67] , ECH/THF ^[69] , CL/VL ^[15] , VL/CL ^[15]

物-[Me⁵C⁵LnH]₂(Ln=La,Nd,Lu) 作为单组分催化剂聚合乙烯具有非常高的活性(表 2)。其中有两点值得一提,第一,25℃时几秒钟内就能催化乙烯聚合。即使在-78℃也有可观的聚合活性;第二,其活性相当或高于报道过的活性最高的均相“活性点均一”乙烯催化剂-Cp²ZrMe₂/MAO 和载体催化剂 Zr(benzyl)₄/Al₂O₃, 后者都需要较长的聚合时间和较高的聚合温度。这些稀土氢化物的活性确实远超称之为第二代 Ziegler-Natta(Z-N) 催化剂-TiCl₄/AlX_nR_{3-n}/Mg(OH)Cl, 且只需更低的聚合温度和很短的聚合时间。

表 2 乙烯聚合活性

催化剂	温度/℃	时间	催化活性	参考文献
			g/mmol·min·atm	
Cp ² ZrMe ₂ /MAO	90	数小时	4700	60
Cp ² ZrMe ₂ /MAO	78	同上	0	同上
Zr(benzyl) ₄ /Al ₂ O ₃	80	同上	33	61
Cr(allyl) ₃ /SiO ₂	同上	同上	31	62
Zr(allyl) ₄ /Al ₂ O ₃	同上	同上	5.8	62
CrO ₃ /SiO ₂	同上	同上	3.3	63
TiCl ₃ /AlCl ₃ /SiO ₂	同上	同上	250	62
TiCl ₄ /AlX _n R _{3-n} /Mg(OH)Cl	同上	同上	170	63
TiCl ₃ /AlCl ₃ /MgCl ₂	同上	同上	3300	62
[(Me ⁵ C ⁵) ₂ LaH] ₂	25	5 s	3040	12
[(Me ⁵ C ⁵) ₂ NdH] ₂	同上	同上	2280	12
同上	同上	10s	1080	12
同上	54	同上	1040	12
同上	-78	600 s	7.8	12
[(Me ⁵ C ⁵) ₂ LuH] ₂	25	60 s	95	12
[(Me ⁵ C ⁵) ₂ LuMe] ₂	50~80	—	115	11

另一个典型例子是 McLain 等报道的 ϵ -己内酯聚合催化剂 $Y_5(O)(OCHMe_2)_{13}^{[67]}$, 其聚合速度之快, 以至于室温下用常规方法难于测定, 即使在 -64°C 也能很快引发聚合。

究竟什么是影响单组分稀土催化剂聚合活性的最主要因素, 是金属离子半径、配体间二面角还是其他, 仍是一个悬而未决的问题。

1.3 活性聚合特征

作者实验室已经证明, 许多多组分稀土配位催化剂能按活性聚合机理聚合丁二烯(Bd)和异戊二烯(Ip), 它们的嵌段共聚物显示出非常好的低温性能, 可与硅橡胶相媲美^[69]。许多含 Ln^{++} 和 $\text{Ln}-\text{H}$ 、 $\text{Ln}-\text{C}$ 、 $\text{Ln}-\text{O}$ 键的稀土金属有机化合物也能按活性聚合机理聚合烯烃、极性单体和环状单体(表 3、表 4)。

对于乙烯聚合, 聚合物分子量分布从 1.5 到 2.7, 接近“活性点均一”催化剂的 1.6 到 2.4。就极性单体和环状单体而言, 其聚合物分子量分布比以上聚烯烃窄得多, 其中一些已被很好地证明为真正的活性聚合。令人信服的例子是 Yasuda 等报道的 $[(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{SmH}]_2$ 聚合 MMA^[44]。在不同催化剂浓度下, 聚合物数均分子量和转化率关系呈直线, 而 M_w/M_n 保持在 1.03~1.04 范围(图 1)。

表 3 烯烃单体活性聚合催化剂

催化剂	烯烃	$10^{-3}M_n$	M_w/M_n	文献
$[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{La}(\mu\text{H})_2]$	ethylene	428	1.97	12
$[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Nd}(\mu\text{H})_2]$	同上	590	1.81	12
$[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Lu}(\mu\text{H})_2]$	同上	96	1.37	12
$[(\eta\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{ErMe}_2]$	同上	1.5	2.5	6
$[(\eta\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{MeAlMe}_2]$	同上	1.7	1.50	6
$[(\eta\text{C}_5\text{H}_4\text{Et})_2\text{YBu}^a]_2$	同上	6.8	2.74	6
$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SmMe}(\text{THF})$	同上	12	1.50	64
$\text{Me}_2\text{Si}[(2\text{-SiMe}_3\text{-}4\text{-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_2)_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$	同上	356	1.60	48
同上	1-戊烯	13	1.63	48
$\text{Me}_2\text{Si}[2(3\text{-}4\text{-(SiMe}_3)_2\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2]$	乙烯	331	1.65	48
$[rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-SiMe}_3\text{-}4\text{-CM}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{Y}(\mu\text{H})_2]$	丙烯	4.2	2.32	24
同上	1-丁烯	8.5	3.44	24
同上	1-戊烯	2.0	1.99	24
同上	1-己烯	2.4	1.75	24
茂金属催化剂(活性点均一)	乙烯	100~1000	1.6~2.4	66

Yasuda 等还成功地合成出 MMA 与乙烯或内酯的嵌段共聚物, 并进行了表征^[70]。由 GPC 图可见(图 2), 最大排出体积向高分子量区移动而保持原来的峰宽, 很好地证明了活性聚合特征。

这些结果表明, 许多烯烃、极性或环状单体用单组分或多组分稀土催化剂易于实现活性聚合。这也许意味着在这些催化剂中的 $\text{Ln}-\text{H}$ 、 $\text{Ln}-\text{C}$ 、 $\text{Ln}-\text{O}$ 等键比后过渡金属相应的键要稳定。

表 4 极性单体和环单体活性聚合催化剂

稀土化合物	单体	$10^{-3}M_n$	M_w/M_n	文献
$[(Me_5C_5)SmH]_2$	MA	75	1.05	45
同上	MMA	77	1.03	同上
同上	EtMA	80	1.03	同上
同上	<i>i</i> PrMA	70	1.03	同上
同上	<i>t</i> BuMA	5.3	1.03	同上
$(MeC_5H_4)_2Ln(Ni-Pr^2)(OEt)$ ($Ln=YErYb$)	MMA	478	1.27	51
$[(t-BuC_5H_4)_2LnMe]_2$ ($Ln=NdY$)	同上	100	1.57	53
$(Me_5C_5)_2Sm(THF)$	MeA	43	1.04	50
同上	EtA	55	1.04	同上
同上	<i>n</i> BuA	70	1.02	同上
同上	<i>t</i> BuA	22	1.03	同上
$(Me_5C_5)_2SmMe(THF)$	CL	87	1.09	45
同上	VL	78	1.09	同上
$Y_5(O)(OCHMe)_3$	CL	17	1.07	67
$Y(OCH_2CH_2OEt)_3$	同上	21	1.10	同上
$Y[(Me)_2C_6H_3O]_3$	<i>L</i> -丙交酯	—	1.05	14

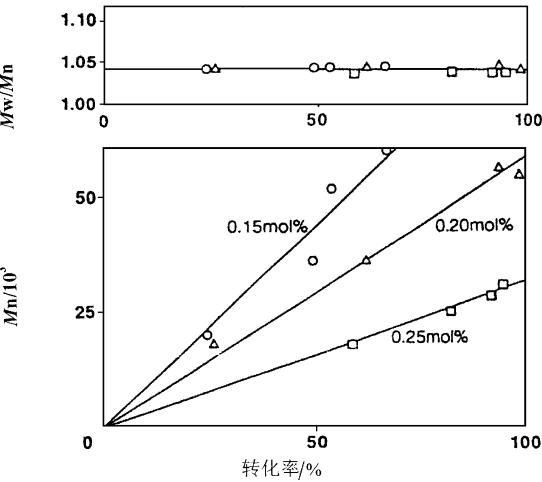


图 1 $[SmH(C_5Me_5)_2]$ 催化 MMA 聚合分子量及分布与转化率关系

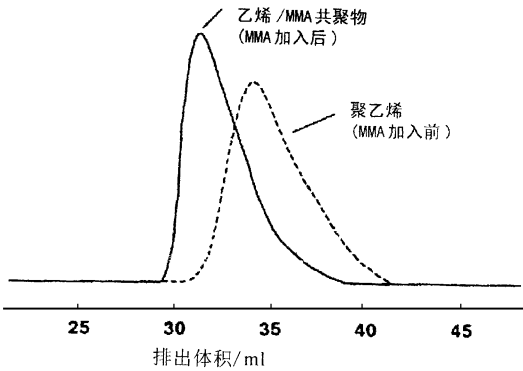


图 2 MMA 加入前后 $YbMe(C_5Me_5)_2(OEt)_2$ 催化聚合物的 GPC 结果

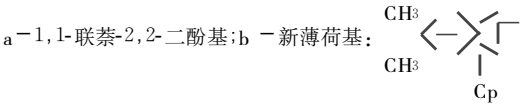
1.4 高度的立构规整性

众所周知,多组分稀土配位催化剂是用于 Bd 和 Ip 的立构规整性聚合的^[71]。作者实验室已成功地把一些稀土金属有机化合物聚合活性体,如 $Nd-Al$ 、 $Gd-Al$ 等双金属配合物(表 5),从相应

的多组分体系中分离出来,它们单独可使 Bd 和 I_p 聚合,得到高顺式-1,4 聚合物^[32,33]。 $Mazzei$ ^[29]、 $Dolgoplosk$ ^[30]、 $Taub$ ^[68]等报道的一些含 $Ln-Allyl$ 、 $Ln-C$ 键的化合物,用此能获得 Bd 和 I_p 的高反式-1,4 聚合物或 1,2-聚丁二烯。 $Yasuda$ 等报道的另一个显著成果是由含有 $Ln-H$ 、 $Ln-C$ 和 $Ln-N$ 键的稀土金属有机化合物,不仅合成出高全同 MMA ,也合成出高间同的 MMA 聚合物^[49,41]。

表 5 稀土催化剂聚合的立体规整性

稀土化中合物	聚合物	规整度/%	文献
$[rac-Me_2Si(2-SiMe_3-4-CMe_3C_5H_2)_2Y(\mu H)]_2$	PP	97.0(<i>isr</i>)	24
同上	聚 1-己烯	>95(<i>isr</i>)	同上
$[rac-Me_2Si(2-SiMe_3-4-CMe_3C_5H_2)_2Sm(THF)_2]$	同上	>97(<i>isr</i>)	48
同上	聚 1-戊烯	>97(<i>isr</i>)	同上
$[rac-(C_{10}H_6O)_2Si(C_5H_2-2-SiMe_3-4-CMe_3)_2Y(\mu H)]_2$	同上	>95(<i>isr</i>)	27
$[(Me_5C_5)_2Sm(\mu H)]_2$	PMMA	95.3(<i>syndior</i>)	41
$Me_2Si(Me_4C_5)(R^bC_5H_3)LaN(SiMe)_2$	PMMA	94.0(<i>isr</i>)	49
$CF_3CO_2Et_2NdClAlHEt$	PBd	97.5(<i>cis</i> -14-)	32
同上	PIp	91.3(<i>cis</i> -14-)	同上
$(i-PrO)_2HGdCl_3AlEt_2$	PBd	92.5(<i>cis</i> -14-)	33
同上	PIp	95(<i>cis</i> -14-)	同上
$Li[Nd(\eta-C_3H_5)_4](Dioxane)$	PBd	90.0(<i>trans</i> -14-)	29
$Li[Nd(\eta-C_3H_5)_4]1.5Dioxane/THF$	PBd	92.0(12-)	68
$Li[Nd(Me_5C_5)(\eta-C_3H_5)_3]C_4H_{10}O_2$	PBd	86.0(12-)	同上
$(C_6H_5CH_2)_3NdOEt_2$	PBd	97.0(<i>trans</i> -14-)	30
同上	PIp	91.0(<i>trans</i> -14-)	同上



$Bercaw$ ^[24,27]和 $Yasuda$ ^[48]等曾用大位阻配体稀土金属有机化合物合成出高全同的聚 α 烯烃。这些研究成果与 $Kaminsky$ 催化剂一致,即外消旋催化剂产生全同聚合物^[73]。但这些稀土金属有机化合物催化剂的结构和聚 α 烯烃的结构关系还不能用现有的数据证明,因为所报道的稀土金属有机化合物的关键部位的绝对构型,特别是在溶液状态下,还不是很清楚。

1 5 很好表征的聚合机理

在 $Z-N$ 催化剂的结构研究中,最为有效的方法是从均相催化剂溶液中分离出活性种。作者实验室曾从 $(CF_3CO_2)_2LnCl \cdot EtOH/Et_3Al$ 催化体系中分离出 6 种含铝的稀土双金属配合物^[32],它们可单独使 Bd 和 I_p 聚合,且与母体双组分体系比较,在活性规律(表 6)和微观结构规律上相一致(表 7)。

在红外、与 THF 反应和 $X-ray$ 衍射(图 3)等分析基础上,作者提出双金属结构(I);另外,作者还从另一均相催化体系- $(i-PrO)_3Ln/Et_2AlCl/Et_3Al$ 和 $(i-PrO)_2LnCl/Et_3Al$ 中分离出了四种新的活性种^[33],通过 IR 、 X 衍射(图 4)和气体分析,推测为双-双桥结构(II)。

表 6 双组分和双金属体系的催化活性

Ln	催化活性(g 聚合物/g 催化剂)			
	双组分体系		双金属体系	
	PB	PI	PB	PI
La	134	96	142	110
Ce	857	809	221	259
Pr	1183	615	126	204
Nd	1759	833	522	523
Sm	22	—	5	5
Eu	0	0	0	0

Ln—稀土;PB—聚丁二烯;PI—聚异戊二烯

表 7 双组分和双金属体系的立构规整度

Ln	双组分体系					双金属体系				
	PB			PI		PB			PI	
	<i>cis</i> -1,4-	<i>trans</i> -1,4-	1,2-	<i>cis</i> -1,4-	3,4-	<i>cis</i> -1,4-	<i>trans</i> -1,4-	1,2-	<i>cis</i> -1,4-	3,4-
La	90.9	8.4	0.7	89.5	10.5	96.1	1.4	2.5	89.7	10.3
Ce	—	—	—	88.4	11.6	96.4	2.4	1.2	89.1	10.9
Pr	93.0	6.4	0.6	92.2	7.8	97.8	1.3	0.9	91.4	8.6
Nd	92.4	6.9	0.7	93.3	6.7	97.5	1.9	0.5	91.3	8.7
Sm	90.8	8.5	0.8	—	—	—	—	—	92.8	7.2
Eu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

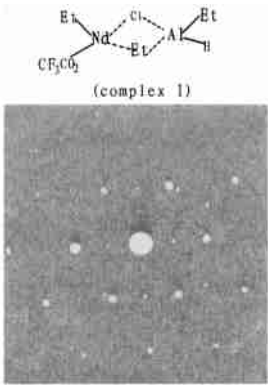


图 3 Nd—Al 活性中心的 X 射线衍射

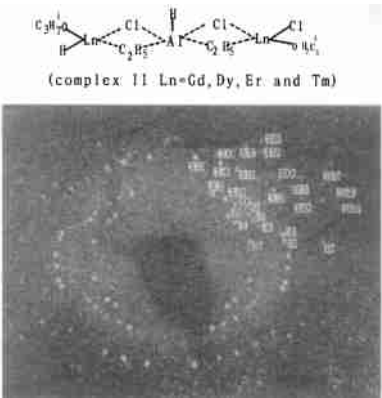


图 4 Er—Al 活性中心的 X 射线衍射

聚合 Bd 和 Ip 的结果表明,配合物 II 与上述二元和三元聚合母体体系有相同的活性规律和聚合物微结构规律。令人遗憾的是,这些化合物均不溶于各种溶剂中,未能成功于晶体结构的测定。

原位 NMR 方法也是一种值得注意的研究聚合机理的方法。作者选择 (CF₃CO₂)₂LnCl · EtOH/*i*-Bu₂AlH 均相体系研究了 Bd 和 Ip 在单体/Ln = 3~4 (mol/mol) 时聚合的原位 1D-和 2D-¹H NMR, 获得了一些实验证据,如配位单体的状态、单体的插入点、烯丙基末端等反应历程描述如下(图 5)^[73]:

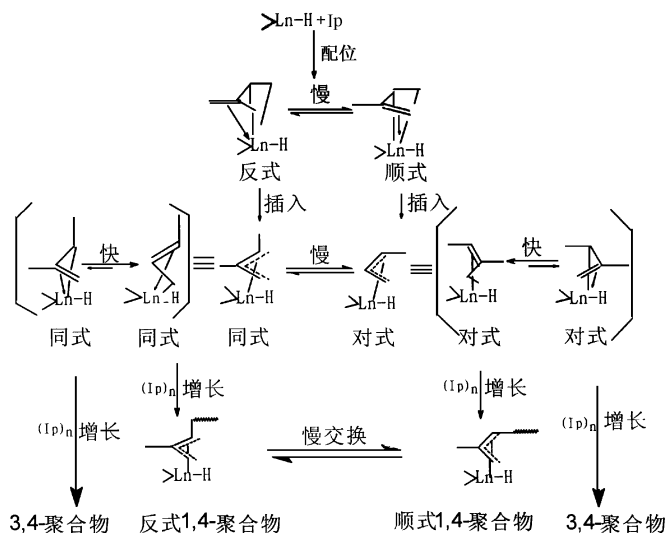
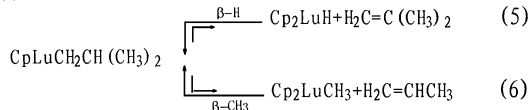
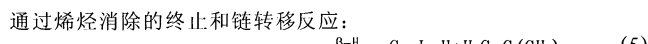
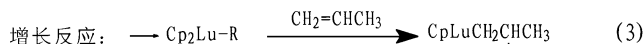
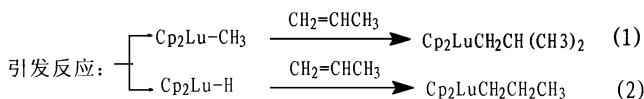
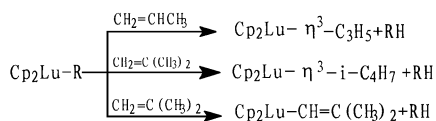


图5 双烯聚合机理

Watson^[11]和Jeske^[13]等用原位NMR方法详细考察了以 $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{LuH}]_2$ 和 $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{LnH}]_2$ (Ln为Nd、Sm、Lu)催化聚合 α 烯烃的关键步骤,他们的结果可总结如下(图6):



通过C-H活化的终止反应:

图6 稀土模型化合物催化烯烃聚合的主要步骤(R为 $-\text{CH}_3$, $-\text{nC}_3\text{H}_7$, $-i\text{C}_4\text{H}_9$)

另一个分析聚合物末端基的方法也很重要。作者在实验中首次用很好表征的 $(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CeCl}_5\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$ (图7)为催化剂,证明了异戊二烯的 π 烯丙基插入反应^[73]。¹³C NMR观测的四种聚合物端基(图8)表明,异戊二烯的插入反应发生在 Ce^{3+} 和 η^3 -烯丙基之间,并形成聚合物端基B_i。依据聚合物微结构(*cis*-1,4-:33.8%, *trans*-1,4-:64.8%, 3,4-1.1.4%)和端基结构,异戊二烯聚合机理可简要描述如图9。当单体进攻I或II的3位时,形成3,4-结构。聚合物末端E₁和E₂是通过终止剂H⁺进攻I和II的C₃和C₁形成的,而E₃是H⁺进攻III和IV的C₁形成的。

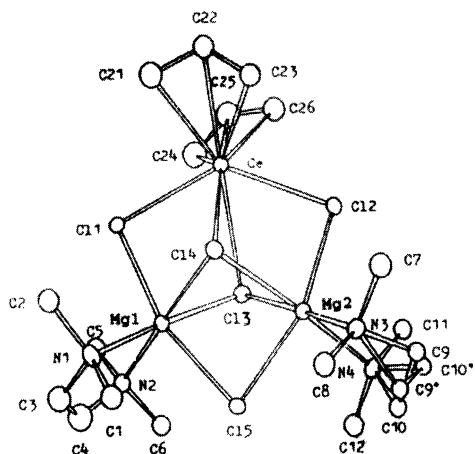
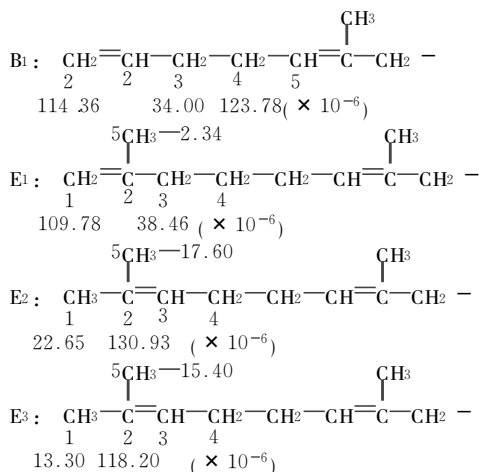
图 7 $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{CeCl}_5\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$ 的结构

图 8 聚异戊二烯的末端结构

应该指出,前面所述 NMR 化学位移是在低分子量聚合物中观测到的,能否代表在高分子量时的情况,还不十分肯定。如果以较低分子量聚合物为最终研究对象,这个方法是很有说服力的。

例如,用烷氧基钪作为引发剂的低分子量聚己内酯($M_n < 10,000$)的端基,通过原位 ^1H NMR 确切证实^[67]。两个当量的己内酯单体加入到溶于 C_6D_6 的 I 中时,所有的单体都消耗,32%的 I 转化为活性链 II。单体在钪和异丙氧基之间插入,引发开环聚合,得到酯端基和一个新的烷氧基钪。这一异丙基酯端基和所有离钪最近的亚甲基都有特征的 NMR 峰位,能从聚己内酯峰中很好地分辨出来(图 10)。当再加入 10 当量单体时,所有单体又全部消耗,且所有剩余的 I 都转化为 II。加入过量 β -二酮配体后,活性聚合物与钪断开,产生三配位配合物 III 和带端羟基的聚己内酯。

另一个例子是作者报道的 Y-Al 双金属配合物($\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2$) $_2\text{Y}$ ($\mu\text{-CF}_3\text{CHO}_2$) $\text{Al}(\text{i-Bu})_2 \cdot 2\text{THF}$ (图 11)^[58]。用这一配合物在少量 ECH 为助催化剂聚合 THF 结果表明,低分子量($M_n =$

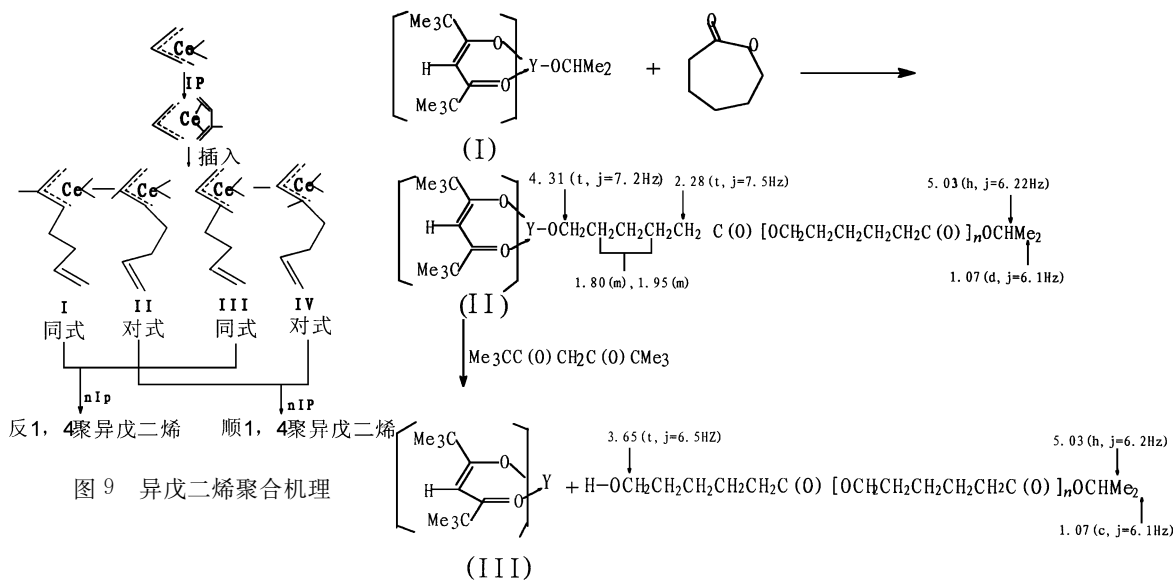
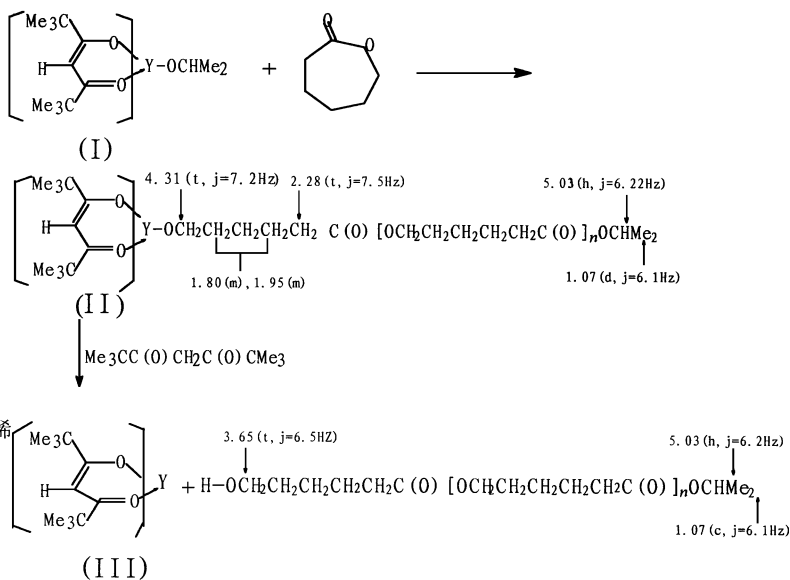


图 9 异戊二烯聚合机理

图 10 活性聚合的 ^1H NMR 位移

8, 800) 聚合物的 ^{13}C NMR 观测中只有两个聚合物端基 E_1 和 E_2 (图 12)。很明显, ECH 首先插入 Y 或 Al 与 CF_3CO_2 之间, 然后引发 THF 开环聚合。 E_1 和 E_2 是用含少量盐酸的水溶液终止聚合反应时形成的。

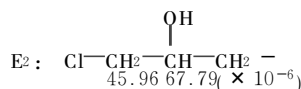
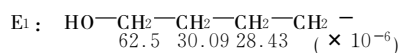
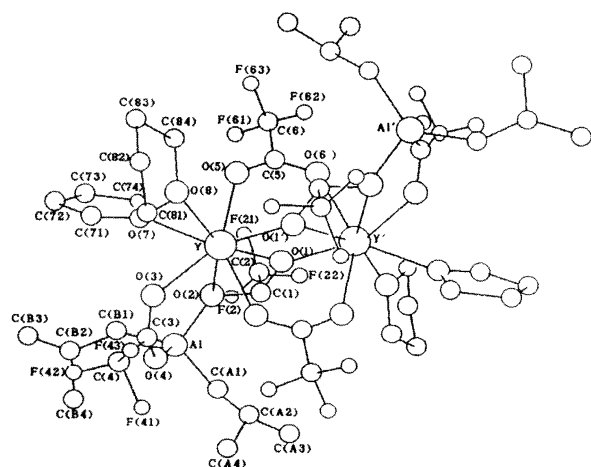
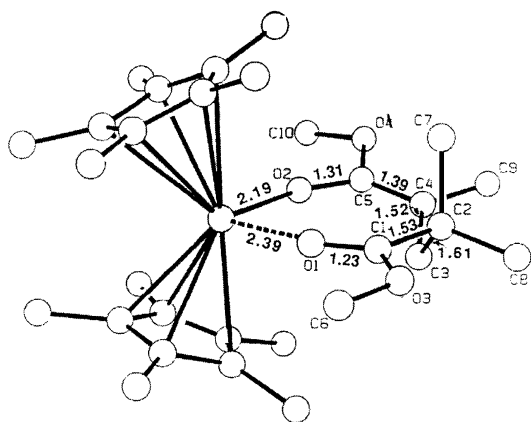


图 12 聚四氢呋喃端基结构

图 11 $(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Y}(\mu\text{-CF}_3\text{CHO}_2)\text{Al}(\text{i-Bu})_2 \cdot 2\text{THF}$ 的结构

在单体插入机理的研究中, 理想的结果是 Yasuda 等从 $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SmH}]_2$ 和 MMA 反应体系中成功分离出来的 $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sm}(\text{MMA})_2$ 加合物的晶体结构(图 13)^[44]。加合物单独对 MMA 有聚合活性, 与 $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SmH}$ 一样为活性聚合 ($M_w/M_n = 1.03$)。这些结果令人信服地证明了 MMA 单体确实插入到引发剂的 H 和 Sm 之间, 系 $\text{MMA}/[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SmH}]_2$ 聚合体系中真正的活性种。

另一例子为茂稀土胺化合物与异氰酸酯反应获得晶体结构很好确定的化合物(图 14)。



总之,很好表征的单组分稀土催化剂,为阐明聚合机理提供了空前的机会,由此开发出一类新型的配位聚合催化剂。因此,作者认为在文献^[48]上把这一类催化剂称之为继 Kaminsky-Sinn 催化剂后的“第四代催化剂”,是有道理的。

2 现存的主要问题

2.1 聚合物的分子量较低,乙烯与 α 烯烃共聚结果报道不多

以丙烯为例:商品化聚丙烯数均分子量一般高于 100,000,而稀土金属有机化合物制得的聚丙烯分子量约为 40,000~100,000^[24],茂锆催化剂为 150,000 到 300,000^[74]。Marks 等首先在 1985 年报道了用 $[(Me_5C_5)_2NdH]_2$ 催化乙烯和 1-己烯共聚,得到了橡胶态共聚物^[12],1995 年用 $(Me_5SiC_5Me_4)_2SmCH(SiMe_3)_2$ 催化,只得到 M_n 为 37,000 的聚合物^[28]。

2.2 聚合物立构规整度改变不够丰富

迄今为止,用单组分稀土催化剂还未能合成出间规聚 α 烯烃和间规聚苯乙烯。

2.3 催化剂结构与聚合物分子结构和聚合活性关系不明确

如前所述,这些单组分稀土催化剂的结构(包括离子半径、空间位阻、二面角、手性和对称类型等)与聚烯烃分子结构(包括分子量、分子量分布、立构规整度等)的关系还不能用现有数据明确说明。

2.4 聚合物性能报道较少

可能的原因有两个,要么还没有合成出新型的聚合物,要么合成出的聚合物性能不好。

2.5 配体类型不丰富

与 Kaminsky 催化剂相比,配体类型变化有限,有待进一步开展这方面的研究。

3 结束语

从稀土金属有机化学的观点来看,有以下几个问题值得注意:

(a) 结构确定的羰基或烯烃与稀土金属有机化合物的配合物还很少^[75],而与之相关的 CO 或 CO₂ 聚合、催化聚合机理的研究都是特别有意义的。

(b) 文献中曾报道几个含有 Ln 与 3d-^[76]或 4f-^[77]过渡金属键的化合物,并已通过 X-ray 晶体结构分析证明。含稀土-过渡金属键、稀土-稀土键的双核或多核化合物以及簇合物的研究,尚需进一步开展。

(c) 低价稀土化合物的合成及其在聚合反应中的应用也是一个值得深入研究的课题。用于聚合的单组分稀土催化剂结构的最优化虽然反映了理想的催化剂设计的范围,也反映出局限性,但是它已显示出聚合催化剂发展的新方向,并将激励这一领域的更深入的学术研究和工业化研究。

最后,我们认为,近几年最有意义的发展将是单组分稀土催化剂在工业上的应用,如乙烯和极性单体的共聚物,因为人们都熟知,所期望的那些聚合物的化学性质、物理性质乃至应用领域。

参考文献:

[1] Wilkinson G, Birmingham J M. J Am Chem Soc, 1954, 76, 6210.

[2] Schumann H, Genthe W. Handbook Phys Chem RE, El Sci Pub Chap, 53, 445.

[3] Schumann H, Meese Markcheffel J A, Esser. Chem Rev, 1995, 95, 866.

- [4] Jin Y T, Li F F, Wang P X · Chin Polym Bull, 1992, 4; 211.
- [5] Manzer L E · US, 4, 057, 565, 1977.
- [6] Ballard D G H, Courtis A, Holton J, McMeeking, et al · J Chem Soc, Chem Commun 1978, 994.
- [7] Evans W J, Bloom I, Hunter W E, et al · J Am Chem Soc, 1981, 103; 6507.
- [8] Watson P L, ibid, 1982, 104; 337.
- [9] Mauertmann H, Swepston P N, Marks T J · Organometallics, 1984, 4; 200.
- [10] Martin J L · J Polym Sci, Polym Chem, 1984, 22; 3834.
- [11] Watson P L, Parshall W · Acc Chem Rev, 1985, 18; 51.
- [12] Jeske G, Lauke H, Meuermann H, et al · J Am Chem Soc, 1985, 107; 8091.
- [13] Jeske G, Schock L E, Swepston P N, et al · ibid, 1985, 107; 8103.
- [14] Jeske G, Mauermann H, Marks T J · ibid, 1985, 107; 8111.
- [15] Yasuda H · Jap Kikan Kagaku Sosetsu, Ed Soc Cent, 1993, 170.
- [16] Watson P L, Roc Q C · ibid, 1987, 104; 6471.
- [17] Burgrt B J, Thompson M F, Catter W D, et al · ibid, 1990, 112; 566.
- [18] Evans W J, Keyer R A, J W Ziller · J Organomet Chem, 1990, 394; 87.
- [19] Yasuda H · Jap Cat, 1995, 37; 205.
- [20] Yasuda H, Ihara E · Tetrahedron, 1995, 51; 4563.
- [21] Yasuda H, Ihara E · Macromol Chem Phys, 1995, 196; 2417.
- [22] Shaplo P J, Bunel E, Schaefer W P, et al · Organometallics, 1990, 10; 867.
- [23] Forsyth C M, Nolar S P, Marks T J · ibid, 1991, 10; 2543.
- [24] Coughlin E B, Bercaw J E · J Am Chem Soc, 1992, 114; 7606.
- [25] Coughlin E B, Shapiro P J, Bercaw J E · Polym Prep, 1992, 33; 1226.
- [26] Nodono M, Ihara E, Yasuda H · Unpublished Result, 1996.
- [27] Mitchell J P, Hajela S, Brookhart S K, et al · J Am Chem Soc, 1996, 118; 1045.
- [28] Fu P F, Marks T J · ibid, 1995, 117; 10747.
- [29] Mazzei A · Makromol Chem, B182, Suppl, 1981, 4; 61.
- [30] Jigril N N, Gizman N S, Sharaev O K, et al · Dokl Akad Nauk SSSR, 1982, 263; 375.
- [31] Vollershtein E L, Glebova N N, Gol'shtein V A, et al · ibid, 1985, 284; 140.
- [32] Jin Y T, Li X M, Sun Y F · Chin J Sci, 1985, 30; 1047.
- [33] Li X M, Sun Y F, Jin Y T · Acta Chimica Sinica, 1986, 44; 1163.
- [34] Hu J Y, Shen Q, Pan E L, et al · J Chin RE Soc, 1989, 7; 79.
- [35] Li F F, Jin Y T, Pei F K, et al · Acta Polymerica Sinica, 1994, 3; 257.
- [36] Hu J Y, Shen Q · Chin J Cat, 1990, 11; 16.
- [37] Guan J W, Shen Q, Hu J Y · Chin J Sci, 1991, 36; 516.
- [38] Guan J W, Shen Q, Hu J Y · Chin Appl Chem, 1994, 11; 99.
- [39] Yasuda H · Jap Finechem, 1990, 20; 5.
- [40] Yasuda H, Ihara E · Jap Chem Ind, 1991, 44; 1508.
- [41] Yasuda H, Yamamoto H, Yokota K, et al · J Am Chem Soc, 1992, 114; 4908.
- [42] Yasuda H · Jap Polym, 1992, 41; 95.
- [43] Yasuda H, Furo M, Yamamoto H, et al · Macromolecules, 1992, 25; 5115.
- [44] Yasuda H, Yamamoto H, Yamashita M, et al · ibid, 1993, 26; 7134.
- [45] Yasuda H, Yamamoto H, Takemoto Y, et al · Makromol Chem, Macromol Symp, 1993, 67; 187.
- [46] Yasuda H, Ihara E · Jap Chem Ind, 1993, 7; 28.
- [47] asuda H, Ihara E · Jap J Rub Soc, 1993, 66; 612.
- [48] Yasuda H, Ihara E, Yashioka S, et al · Proc Intern Symp Cat Des Tailor made polyolefins, Pub Kodansha, Elsevier, March 1994, 10(12); 237.

- [49] Giardello M A, Yamamoto Y, Brard L, et al. J Am Chem Soc, 1995, 117; 3276.
- [50] Ihara E, Morimoto M, Yasuda H. Proc Jap Acad, 1995, 71, ser B; 126.
- [51] Mao L S, Shen Q, Gou Y P. Abstrs 9th Symp Organomet, Yangzhou, Chin, 1996, 207.
- [52] Mao L S, Shen Q. ibid, 210.
- [53] Luo W J, Shen Q. ibid, 221.
- [54] Hu J Y, Qi G Z, Shen Q. J Chin Rare Earth Soc, 1995, 13; 181.
- [55] Ren J S, Hu J Y, Shen Q. Chin Appl Chem, 1995, 12.
- [56] Mao L S. Ph D Thesis, Zhejiang University, 1997.
- [57] Yasuda H, Ihara E. Adv Polym Sci, 1997, 133; 53.
- [58] Li F F, Jin Y T, Song C L, et al. Appl Organomet Chem, 1996, 10; 761.
- [59] Dijkstra P J, Ankone M J K, Stevels W M, et al. Abstrs 36th IUPAC Intern Symp Macromols, Sepul, Korea, 1996, 61.
- [60] Kaminsky W, Luker H. Macromol Chem, Rapid Commun, 1984, 5; 225.
- [61] Ballard D G H. J Polym Sci, Chem Ed, 1975, 13; 2191.
- [62] Yermakov Y I, Zakharov V A. Coordination Polymerization, Academic Press, New York, 1975, 911.
- [63] Sinn H, Kaminsky W. Adv Organomet Chem, 1980, 18; 99.
- [64] Yasuda H, Tamai H. Prog Polym Sci, 1993, 18; 1097.
- [65] Luo W J, Shen Q. Abstrs 9th Symp Organomet, Yangzhou, Chin 1996, 209.
- [66] Brintzinger H H, Fischer D, Mulhaupt R, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 1995, 34; 1143.
- [67] McLain S J, Drysdale N E. Polymer, 1992, 33; 174.
- [68] Taube R, Maiwald S, Sieler J. J Organomet Chem, 1996, 513; 37.
- [69] 4th Lab Changchun Inst Appl Chem, Chin Acad Sci, Collec Pap Rub Prep RE Cat, Sci Pub, Beijing, 1980, 161 and 190.
- [70] Yasuda H, Tamai H. Prog, Polym Sci, 1993, 18; 1097.
- [71] Shen Z Q. Handbook Phys Chem RE. El Sci Pub, Chap 61, 395.
- [72] Kuber F. New Scientist, 14 Aug, 1993, 28.
- [73] Li F F, Jin Y T, Pei F K, et al. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1994, A 31; 273.
- [74] Kaminsky W, Kulper K, Brizinger H H, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 1985, 24; 507.
- [75] Burns C J, Andersen R A. J Am Chem Soc, 1987, 109; 915.
- [76] Beletskays I P, Voskoboynikov A Z, Chuklanova E B, et al. ibid, 1993, 115; 3156.
- [77] Jin Y T, Li F F, Lin Y H, et al. Acta Chimica Sinica, 1995, 53; 702.

Advances of Single-component Organolanthanide Polymerization Catalysts

TENG Hong-xiang, YING Lai-qiang, BA Xiao-wei, JIN Ying-tai*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Single-component organolanthanide polymerization catalysts were reviewed with 77 references. Our review will focus our attention on two respects of features and problems.

Key words: Organolanthanide; Single-component catalyst; Polymerization; Advance.