

新型桥联烯烃聚合茂金属催化剂研究进展

侯卫锋, 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: 概述了桥联茂金属催化剂催化乙烯、 α -烯烃均聚及共聚的最新进展。重点论述了桥基本身对催化性能的影响规律。

关键词: 桥联茂金属催化剂; 烯烃聚合; 桥基与催化性能; Ge Sn B P N O 桥

1984 年, Ewen 等用手性的 rac -Et[Ind]₂TiCl₂ (56%) 和非手性的 $meso$ -Et[Ind]₂TiCl₂ (44%) 的混合物与 MAO (甲基铝氧烷) 催化丙烯聚合, 首次得到了等规聚丙烯^[1]。1985 年, Kaminsky 用 rac -Et[Ind]₂ZrCl₂、 rac -Et[IndH₄]₂ZrCl₂ 与 MAO 同样合成了高等规度的聚丙烯^[2], 他们两人的工作打破了均相催化剂不能合成等规聚丙烯的定论, 开拓了研究桥联茂金属催化剂的新领域。

在茂金属聚烯烃催化剂中, 非桥联茂金属因缺乏非均相体系的立体选择性, 一般只能得到无规聚合物。而在茂环上引入桥基后, 给茂金属配体带来了刚性, 使得两个环戊二烯基不能以金属元素为轴线旋转。桥基的引入还使得茂金属化合物易于手性化。实验证明, 通过变化桥基元素以及链的大小, 可以调节茂金属催化剂催化活性中心空间的大小, 从而控制茂金属催化剂的活性和对烯烃的立体选择性, 合成结构可控的聚合物。

近 20 年来, 科学家们主要在桥基和取代基两方面进行修饰。在各种桥基中, 他们以单碳桥 (Me₂C)、乙撑桥 (CH₂CH₂)、单硅桥 (Me₂Si) 为主, 合成了许多性能优异的催化剂, 系统研究了取代基对催化性能的影响规律, 这在有关文献综述中已有详细描述。除这三种桥以外, 人们还合成了许多带有新型桥基的茂金属催化剂。近几年来, 人们对桥元素的研究已拓展到 Ge、Sn 以及第三、第五、第六主族元素如 B、N、P、O、S 等。通过改变桥的结构, 桥基不仅有单原子桥、双原子桥、多原子桥等直链桥, 手性桥、螺环桥、韧性桥、双桥等也相继出现在文献中。本文在简要记述传统碳硅桥桥联茂金属催化剂之后, 以桥基为主线, 重点介绍了新型桥联茂金属催化剂的最新进展。

1 传统碳硅桥 (Me₂C、CH₂CH₂、Me₂Si) 桥联茂金属催化剂

桥联茂金属催化剂按分子结构的不同可分为 C₂ 对称、C_s 对称、C_i 对称、C_{2v} 对称四大类。

C₂ 对称桥联茂金属催化剂被认为是最成功的等规聚丙烯均相催化剂, 其催化丙烯的催化活性要远高于非桥联茂金属催化剂。乙撑桥最早被用于合成此类催化剂^[1,2], 但其与 MAO 组成的催化体系在工业条件下制备的聚丙烯分子量及熔点均较低, 难以商业化。而单硅桥联配体由于能使茂锆化合物 (如 Me₂Si (2-Me-1-Ind)₂ZrCl₂、Me₂Si (2-Me-4-^{*i*}Bu-1-Ind)₂ZrCl₂ 等^[3]) 具有更高的立体刚性及适宜的电子环境, 从而可使聚丙烯拥有更高的分子量和等规度。就取代基的种类而言, 给电子取代

作者简介: 侯卫锋 (1978—), 男, 浙江大学材料与化工学院化学工程专业硕士生, 研究方向为茂稀土化合物的合成及其在乙烯、 α -烯烃和极性单体聚合中的应用;

* 通讯联系人。

基可增强催化体系的催化活性和立构选择性;而吸电子取代基则降低催化体系的催化活性以及聚合产物的分子量。取代基的大小对催化剂的催化活性和立体选择性也有一定的影响。通常取代基团越大,催化剂的催化活性越小,而所得聚丙烯的等规度越高。取代基的位置可以影响聚合物的立构规整度。其中, β 位上的取代基团对聚合物的立构规整度影响较大。这是由于 β 位上的取代基团比较接近于高分子链增长的配位中心,容易影响 α -烯烃单体与中心原子的配位取向。 β 位上的取代基团还有利于活性离子对的形成,从而大大提高催化剂的催化活性。性能最优的此类催化剂是二茚基茂钨化合物 MAO 体系,如 *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-1-Ind)₂ZrCl₂/MAO^[3]、*rac*-Me₂Si(2-Me-4-naphthyl-1-Ind)₂ZrCl₂/MAO^[4]、*rac*-Me₂C(3-*t*-Bu-1-Ind)₂ZrCl₂/MAO^[5]等。

首次合成出高间规聚丙烯的催化剂是 C_s 对称催化剂(即 Me₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂^[6])。此类催化剂与 C₂ 对称催化剂明显不同的是,单碳桥具有最好的催化活性。催化产物聚丙烯的间规度随以下顺序增加:Me₂C<CH₂CH₂<Me₂Si,而聚丙烯分子量以乙撑桥为最高。在配体方面,以(Flu)(Cp)为基础的 C_s 对称催化剂占据了绝大多数。Flu 基的扩张(即在 Flu 基上引入取代基)可以提高聚合物的熔点,取代基一般在 2,7 位上,如 Me₂C(Cp)(2,7-*t*-Bu-9-Flu)ZrCl₂^[7]等。C_s 对称桥联催化剂的另一优势在于其对乙烯与 α -烯烃共聚时的高活性。其催化活性高于 C₂ 对称桥联催化剂和非桥联催化剂。

通过改变取代基的位置和大小以及聚合条件,C_i 对称催化剂 MAO 体系可以制备出各种等规度的聚丙烯以及无规-等规嵌段聚合物。但一般情况下,C_i 对称催化剂所得聚合物的分子量比 C₂、C_s 对称催化剂低得多,应用受到限制。

桥联 C_{2v} 对称催化剂与非桥联 C_{2v} 对称催化剂相比,能有效增大链末端 β -H 消除的活化能。例如,Me₂Si(9-Flu)₂ZrCl₂/MAO 体系可制备出分子量高达 10~40 万的完全无定型高分子量聚丙烯,此聚合物具有弹性体性质^[8]。

2 其它第四主族原子桥桥联茂金属催化剂

虽然上述三种桥占据了桥联催化剂相当大的部分,但它们之间催化性能的巨大差异,使人们认识到,桥基本身对催化剂的立构刚性和电子环境产生了很大影响。

2.1 单原子桥桥联茂金属催化剂

到目前为止,碳硅单原子桥还包括 CH₂、MeHC、Ph₂C、Ph₂Si 等。它们与上述三种桥的性能比较显示了很大的复杂性。这与催化剂的对称结构、取代基的位置、反应条件等有关。而 Ge、Sn 单原子桥主要为 Me₂Ge、Me₂Sn 桥。

以 C₂ 对称的茚钨茂金属催化剂为例,聚合物立构规整度和分子量一般以 H₂C<Me₂C<C₂H₄<Me₂Si 的次序递增,而通常情况下 Ph₂C<Me₂C,Ph₂Si<Me₂Si。但在 3 位上取代基为叔丁基时,情况完全相反 Me₂Si<Me₂C<H₂C。据 Resconi 最新报道,催化体系 H₂C(3-*t*-BuInd)₂ZrCl₂/MAO 和 H₂C(3-*t*-BuInd)₂ZrMe₂/MAO 在 T_p=30~70℃范围内可以高效催化丙烯聚合(mmmm=95%~98%,M_w=70000~780000,T_m=154~163℃)^[9]。聚合性能均高于 Me₂C(3-*t*-BuInd)₂ZrCl₂/MAO 催化体系^[9]。而

当 2 位取代基为甲基时,聚合速率和聚合物等规度却以 Me₂Si<  Si<Ph₂Si 的次序递增^[10]。

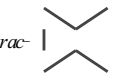
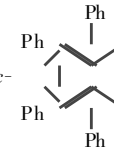
C_s 对称催化剂与 C₂ 对称催化剂相比又有很大不同。单碳桥催化剂总体上要好于单硅桥催化

剂。聚合物间规度按 $\text{Me}_2\text{C} > \text{Ph}_2\text{C} > \text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{Ph}_2\text{Si} > \text{Me}_2\text{Si}$ 递减, 而聚合物分子量的递减顺序为 $\text{Ph}_2\text{C} > \text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{Me}_2\text{C} \sim \text{Me}_2\text{Si} > \text{Ph}_2\text{Si}$ 。Alt^[11] 和黄葆同^[12] 等都得到了相似的结论。

Me_2Ge 桥催化剂与 Me_2Si 桥催化剂的催化性能相似。据专利报道 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2, 3, 5-Me}_3\text{Cp})_2\text{MCl}_2/\text{MAO}(\text{M}=\text{Zr, Hf})$ 体系催化丙烯聚合可得到高熔点的等规聚丙烯(T_m 分别为 160.1°C 、 161.8°C), 聚合物分子量分别高达 38.6 万和 125 万^[13,14]。而当在 750MPa 的高压下, $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CpMe}_4)_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ 催化 1-辛烯聚合的活性是硅桥类似物的 4 倍^[15]。此外, 为了减少内消旋产物的比例, Chien 等合成了一系列螺环单硅(锆) 桥联的茚锆化合物^[16~18], 发现螺环的引入可明显提高丙烯聚合的立构规整性和聚合物分子量(见表 2)。其中, 催化剂 4 具有非常稳定的催化性能。在很大的聚合温度范围内($-60^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$), 聚合速率、聚丙烯的熔点、等规度、分子量都只有微弱的变化^[18]。这是否归功于锆桥的作用, 目前还不清楚。

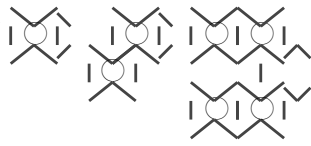
由于锡桥很容易从茂环上脱落, 所以对锡桥桥联茂金属催化剂研究得较少。Hermann 等合成了 $\text{Me}_2\text{SnCp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ 及 $\text{Sn}[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]_2$, 两种化合物用于乙烯聚合比 Me_2Si 桥类似物的催化活性和聚合物等规度要高^[19]。

表 1 螺环单硅(锆) 桥桥联催化剂催化丙烯聚合^a

序号	催化剂	[Zr] / μM	[TIBA] / μM	时间 /min	产率 /g	活性 ^b	熔点 / $^\circ\text{C}$	ITY ^c /%	$M_w \cdot d \times 10^{-5}$	参考文献
1	$rac\text{-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}^+$	10	0.5	/	/	65.6	143.5	52.5	0.84	16
2	 $\text{SiInd}_2\text{ZrMe}^+$	10	1.0	/	/	35.7	148.8	75.1	0.90	16
3	$rac\text{-}\langle \text{Si} \rangle \text{Ind}_2\text{ZrMe}^+$	10	1.0	15	0.76	12.1	154.1	67.6	1.20	17
4	 $\text{GeInd}_2\text{ZrMe}^+$	10	2.0	25	0.96	9.18	150.7	81.1	5.92	18

a—聚合条件: $T_p = 25^\circ\text{C}$, 甲苯 50ml, $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_6) = 10\text{Psig}$, 助催化剂 $\text{TIBA}/\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$; b— $10^6\text{gPP}/((\text{mol Zr}) \cdot [\text{C}_3\text{H}_6] \cdot \text{h})$; c—在沸正庚烷中不溶的 PP 重量分率; d—粘均分子量。

2.2 多原子桥桥联茂金属催化剂

对于以 Cp、Ind 为基础的桥联催化剂, 一般情况下, 单原子桥催化剂的催化活性要比多原子桥催化剂好。特别是催化丙烯聚合时, 情况更是如此。 SiMe_2 桥茂金属催化剂催化烯烃聚合时的催化活性高于相似结构的双原子桥如 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2$ ^[20] 作为桥基的茂金属催化剂。而催化剂上含有多于两个原子的桥基如 $(\text{CH}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2)_{12}$ ^[21]、 $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ ^[22] 等时, 在 MAO 助催下, 对丙烯聚合没有活性。许多韧性桥如  等则基本上没有用于烯烃聚合^[23,24]。

以 Flu 为基础的桥联茂金属催化剂则显示了不同的特征。Alt 等人合成了五种催化剂 $\text{X}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2(\text{X}=\text{China Academy of Space Technology, Me}_2\text{Si}, \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CHMeSiMe}_2, \text{Me}_2\text{SiSiMe}_2)$, 并将其用于乙烯聚合, 经比较,

乙撑桥催化剂的催化活性最高,所得聚合物的分子量也最高^[11]。负载化后,也是如此^[29]。他们还合成了另一类催化剂 $X(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ [$X=\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_2)_4$], 将其硅胶负载化后,用于乙烯与 α -烯烃共聚,结果同样是乙撑桥催化剂的催化活性最好,聚合活性为 $(\text{CH}_2)_2 > (\text{CH}_2)_4 > (\text{CH}_2)_3 > \text{CH}_2$ ^[25]。一般来讲,两个茂环之间的夹角越大,催化剂中心原子具有的空间越大,催化聚合的活性越高,但夹角过大,有可能影响中心原子的稳定性。乙撑桥催化剂活性最好,可能是这两个因素综合影响的结果。

3 杂原子桥桥联茂金属催化剂

桥联茂金属催化剂的桥原子主要集中在第四主族,但科学家们也注意到第三、第五甚至第六主族的杂原子 P、B、N、O、S、As 以及它们与 C、Si 原子的结合,可惜的是,对这类化合物催化性能的研究并不多。

3.1 P 原子桥桥联茂金属催化剂

P 原子的共价半径与 Si 原子相近(0.11nm 对 0.117nm),所以人们对 P 原子桥联催化剂产生了特别的兴趣。

Parkin 等合成了一系列 P 桥茂金属催化剂 $[\text{RP}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{MCl}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), 结果发现 $[\text{PhP}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ 、 $[\text{Ph}(\text{S})\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ 、 $[\text{Ph}(\text{Se})\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ 与 MAO 催化乙烯的聚合活性[分别为 1.7、1.8、1.7、1.9 g/(mmol $\text{Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{min}$)]与 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{ZrCl}_2$ MAO 体系几乎相当[1.9 g/(mmol $\text{Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{min}$)]^[26]。同样是 C_2 对称催化剂, $[\text{PhP}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ MAO 催化丙烯的聚合活性和立构规整性却比 Si、C 桥类似化合物低得多^[27]。

P 桥 C_s 对称催化剂 $[\text{PhP}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ MAO 催化丙烯聚合,聚合物分子量高达 30 万,间规度为 80.7%,聚合活性为 $1.8 \times 10^4 \text{ g}/(\text{gM} \cdot \text{h})$,各项性能都比 Me_2Si 桥类似物高得多^[27]。其催化性能甚至与 $\text{Me}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2$ 桥类似物相当^[4]。

P 桥 C_{2v} 对称催化剂 $[\text{PhP}(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ MAO 催化乙烯聚合,催化活性要比 Si、C 桥类似物低^[28]。

3.2 B 原子桥与 BP 双原子桥桥联茂金属催化剂

由于硼原子是缺电子原子,其它杂原子的孤对电子很容易与其形成配位键。科学家们合成了许多单原子硼桥化合物 $\text{PhBCp}_2\text{ZrCl}_2$ ^[29]、 $\text{RB}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)^[30]、 $\text{Ph}(\text{SiMe}_2)\text{BCp}_2\text{ZrCl}_2$ ^[31] 等,但均未见催化聚合的报道。催化剂 $\text{Ph}(\text{PMe}_3)\text{BCp}_2\text{ZrCl}_2$ 催化乙烯聚合也只得到齐聚物($M_w=3293$, $M_w/M_n=3.1$)^[31]。

C_2 对称催化剂 $(i\text{-Pr})_2\text{N-B}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ^[32] 与 $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{P})\text{B}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ^[33] 在 MAO 助催下可以催化丙烯聚合,得到高等规的聚丙烯(等规度分别为 71.8%、85%)。前者的活性远高于 P 桥类似体系 $\text{PhP}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ MAO,但与 Si、C 桥类似体系相比并无优势^[4]。

由于硼原子容易与杂原子的孤对电子配位, Ostojica 等人将 B 原子与 P 原子共同纳入桥体中,合成了一新型桥联催化剂^[34](如图 1)。此催化剂在 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{Me}_2\text{PhNHB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 助催下,室温催化丙烯聚合,聚合物等规度高达 94%,粘均分子量高达 200 万。虽然在 $T_p=50^\circ\text{C}$ 时,粘均分子量降为 43.4 万,聚合物等规度降为 82%,但聚合物熔点几乎不变。该作者认为得到了无规-等规嵌段聚丙烯。

3.3 含 N 原子桥桥联茂金属催化剂

对乙烯聚合显示高活性的含 N 原子桥联催化剂为 Al_t 等合成的 Si—N—Si 桥桥联催化剂。显

路易斯碱性的 N 原子被两个 Si 原子钝化, 因此不再与其它分子的显路易斯酸性的中心原子反应。

他们合成了一系列 $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NR}-\text{Me}_2\text{Si}) \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 型化合物 ($\text{R} = \text{Me}$ 、 PhC_3H_6 、 $n\text{Bu}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 、 MeOC_2H_4)^[11,35]。结果发现前两种化合物与 MAO 一起催化乙烯的催化活性较高[约 $3 \times 10^6 \text{ gPE} / (\text{g Zr} \cdot \text{h})$]。而最后一种化合物的催化活性却很低。催化体系 $\text{Me}_2\text{Si}-n\text{BuN}-\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ 所得聚合物的分子量高达 1650 kg/mol , 这种桥的茚钪化合物也显示了较高的催化活性^[35] (见表 2)。

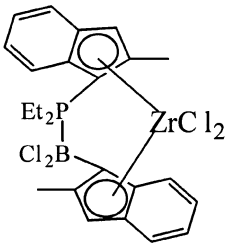


图 1 BP 双原子桥桥联茂钪催化剂

表 2 Si—N—Si 桥桥联催化剂与传统催化剂催化乙烯聚合及比较^{[35] a}

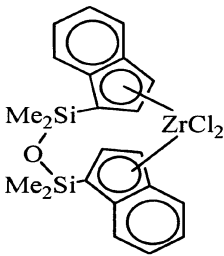
催化剂	活性 / $\text{kgPE} \cdot (\text{mmol} [\text{Zr}] \cdot \text{h})^{-1}$	粘均分子量 / $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	熔点 / $^{\circ}\text{C}$
Cp_2ZrCl_2	110	300	139.9
$(\text{Me}_2\text{Si}-n\text{BuN}-\text{Me}_2\text{Si}) \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	215	420	140.4
$(\text{Me}_2\text{Si}-n\text{BuN}-\text{Me}_2\text{Si}) \text{Cp}_2\text{HfCl}_2$	14	1650	138.3
$(\text{Me}_2\text{Si}-n\text{BuN}-\text{Me}_2\text{Si}) \text{Ind}_2\text{ZrCl}_2^b$	140	1150	138.9

a—聚合条件: $T_p = 60^{\circ}\text{C}$, 500 ml 戊烷中溶液聚合, $P(\text{C}_3\text{H}_6) = 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$, $[\text{Al}] / [\text{M}] = 5000$; b—外消旋内消旋的混合。

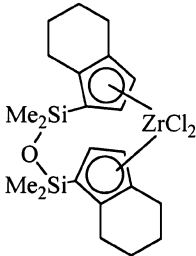
钱长涛等也合成了一系列含 N 原子桥桥联茂金属催化剂, 但未见聚合报道^[36]。

3.4 含 O 原子桥桥联茂金属催化剂

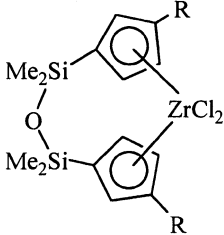
与含 N 原子桥桥联催化剂类似的是, 对乙烯聚合显示高活性的此类催化剂是 Si—O—Si 桥桥联催化剂。王伯全等合成了一系列此类配合物^[37] (见图 2)。其中 *rac*-1、*meso*-1 MAO 的催化活性最高。在 $T_p = 50^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{Zr}] = 2500$ 时, 聚合活性达到 $19.54 \times 10^6 \text{ gPE} / (\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, 聚合物分子量为 50.9 万, 各项性能都优于 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系。因分子量可达百万以上, 聚合物熔点最高能达到 142.2°C 。*rac*-2、*meso*-2 MAO 的催化活性也很高, 但所得聚合物的分子量明显降低。4 MAO 也可得到高分子量的聚乙烯, 而 3 MAO 的催化活性降低了很多。



外消旋体-1 和内消旋体-1



外消旋体-2 和内消旋体-2



$\text{R} = t\text{-Bu}, 3 \text{ H}, 4$

图 2 Si—O—Si 桥桥联茂钪催化剂

上述 Si—O—Si 桥桥联催化剂对乙烯的催化活性比 Me_2Si 桥类似物和 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 还要高。这一事实说明, $\text{Cp}-\text{M}-\text{Cp}$ 夹角并不是影响催化活性的唯一因素。王等认为, 氧原子的孤对电子与 Si 原子配位提高了 Si 原子的电子云密度, 从而经由茂环使得活性中心原子的电正性降低、活性中心更加稳定, 同时也降低了金属碳键的稳定性。

有趣的是, Raush 等也得到了配合物 $rac-1^{[38]}$ (王等认为是 $meso-1^{[37]}$), 当用 $TIBA/Ph_3C^+(C_6F_5)_4^-$ 作助催化剂时, 对乙烯几乎没有活性。这与大多数茂金属催化剂在硼化合物助催下比在 MAO 助催下显示更高活性完全相反。他们认为, 氧原子直接与中心金属原子配位占据了空轨道, 金属-碳键极不稳定。而在 MAO 助催时, 氧原子优先与金属铝配位。此化合物还可以催化丙烯聚合, 但只得到了无规物。

4 双桥桥联茂金属催化剂

为了进一步提高分子的立构刚性, Brintzinger 及其同事合成了双 Me_2Si 桥^[39]、双乙撑桥配合物^[40], 但它们在 MAO 助催下催化烯烃聚合的性能并不好。前者催化丙烯聚合, 聚合物等规度只有 38%(见图 3A) 或 80%(见图 3B)。而且聚合动力学显示有很长的诱导期。分子结构表明, 可能是过大的 C_p 夹角(69.6° (A) 62° (B)) 使得活性中心很不稳定。最近, Noh 等人发现双 $Me_2SiOSiMe_2$ 桥配合物^[41] (见图 3C) 在 MAO 助催下, 能高效催化乙烯聚合。其聚合活性甚至高于 $Et(Ind)_2ZrCl_2$ MAO、 Cp_2ZrCl_2 MAO, 而与单 $Me_2SiOSiMe_2$ 桥类似物相当。他们认为是很小的 C_p 夹角(44.1°) 使得此催化剂不同于其它双桥联催化剂。

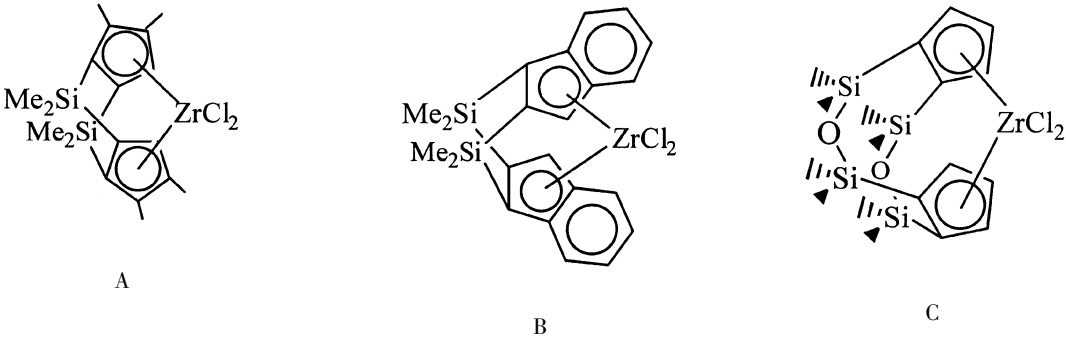


图 3 双桥桥联茂锆催化剂

表 3 双 Si—O—Si 桥桥联催化剂与传统催化剂催化乙烯聚合及比较^{[40] a}

催化剂	活性 ^b	$M_w (\times 10^{-3})$	M_w/M_n
Cp_2ZrCl_2	2250	61	2.6
Ind_2ZrCl_2	2452	66	2.6
$Et(Ind)_2ZrCl_2$	3073	68	2.6
$[^{\mu}, \mu-(Me_2SiOSiMe_2)_2(C_5H_5)_2]ZrCl_2$	5254	12	2.3

a—聚合条件: $T_p=70^\circ C$, $[Al]/[Zr]=10\ 000$; 1, 聚合时间=2h; b—kgPE/(mol [Zr] · h · atm)。

另一个例外来自于 Bercaw 合成的一系列双 Me_2Si 桥催化剂^[42, 43] (如图 4)。催化剂 1~3 具有 C_s 对称结构, 在 MAO 助催下催化丙烯聚合, 都得到了高间规度的聚丙烯 ($mm>99.5\%$)。与催化体系 $Ph_2C(Cp)(Ind)ZrCl_2$ MAO 相比, 催化剂 1~3 具有更高的催化活性和聚合物熔点。催化剂 4~5 具有 C_i 对称结构, 在 MAO 存在下催化丙烯聚合, 可以制备出从间规、半等规到等规各种微结构的聚丙烯。而单桥催化剂 $Me_2C(3-MeCp)(Flu)ZrCl_2$ MAO 只能得到半等规聚丙烯。他们认为双桥桥联

茂金属催化剂具有更开放的结构, 聚合链在两个活性位之间的转换更为自由。

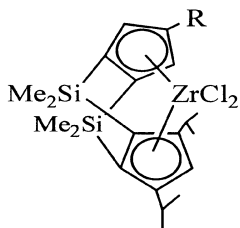


图 4 双 Me_2Si 桥催化剂

1. $\text{R}=\text{CHMe}_2$;
2. $\text{R}=\text{SiMe}_3$;
3. $\text{R}=\text{CMe}_3$;
4. $\text{R}=\text{CHMeEt}$;
5. $\text{R}=\text{CHMeCMe}_3$

5 小结

本文突出了桥基本身对桥联茂金属催化剂催化性能的影响。作者认为, 虽然传统碳硅桥在科学研究中占据了统治地位, 但许多具有特殊性能的桥基配合物, 由于其廉价简易的合成路线(如 CH_2 桥)、更高的立构刚性(如 Ph_2C 桥、螺环 Si 、 Ge 桥、双桥)、特殊的电子效应(如 BP 桥的给电子/受电子效应)、双核的协同效应(Ge 、 Sn 金属桥)等而显示了特殊的

催化性能和良好的应用前景。

桥联茂金属催化剂最大的优势在于其对 α -烯烃的立构规整性。但是, 它与非桥联茂金属催化剂一样, 复杂的合成路线、昂贵的助催化剂 MAO 、复杂的链转移、链终止机理、产物不良的可加工性等等限制了茂金属催化剂走向工业化的步伐。近几年来, 科学家们主要在以下几个方面取得了突破。

(a) 限定几何构型催化剂(CGC)实现工业化。此类催化剂具有更大的空间, 不仅能催化乙烯、丙烯、苯乙烯聚合, 还能够催化乙烯与各种 α -烯烃($\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$)的共聚, 共聚的 α -烯烃含量较大且可调。

(b) 单组分稀土催化剂成为研究热点。它为阐明聚合机理提供了无与伦比的条件, 还能催化乙烯与极性单体的共聚, 被认为是继 Kaminsky-Sinn 催化剂之后的第四代催化剂。但是, 其缺点同样突出。它的稳定性极差, 聚合活性偏低, 聚合物分子量不高, 共聚报道则更少; 配体类型不多, 将茚基引入稀土茂只是最近才有报道^[44]; 虽然桥联稀土茂金属催化剂同样显示了立构选择性方面的优势, 例如, 催化剂 $[\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si-4}'\text{BuCp})_2\text{YH}]_2$ 所得聚丙烯的等规度与 Zr 的类似物相接近^[45], 桥联配合物 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{MH}]_2$ ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Lu}$) 对高级 α -烯烃有着比 $[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{MH}]_2$ 高达近 10 倍的催化活性^[46], Hajime Yasuda 新近合成的 Me_2Si 桥双核钪催化剂能高效催化乙烯与极性单体共聚^[47], 由他合成的双桥联稀土茂金属催化剂也能催化乙烯聚合^[48]等等, 但用单组分稀土催化剂还未合成出间规聚合物。

(c) Ti 、 Zr 及后过渡金属非茂催化剂应用前景广阔。其不仅能合成出具有高支化度的低密度聚烯烃均聚物, 还能催化烯烃与极性单体聚合。立构选择性不强是它的缺点。

参考文献:

- [1] Ewen J A. J Am Chem Soc, 1984, 106: 6355.
- [2] Kaminsky W, Kuiper K, Brintzinger H H, et al. Angew Chem, Int Ed Engl, 1985, 24: 507.
- [3] Spaleck W, Kübler F, Winter A, et al. Organometallics, 1994, 13: 954.
- [4] Resconi L, Cavallo L, Fait A, et al. Chem Rev, 2000, 100: 1253.
- [5] Resconi L, Piemontesi F, Camurati I, et al. J Am Chem Soc, 1998, 120: 2308.
- [6] Ewen J A, Jones R L, Razavi A. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6255.
- [7] Shiomura T, Kohno M, Inoue N, et al. Macromol Symp, 1996, 101: 289.
- [8] Resconi L, Jones R L, Rheingold A L, et al. Organometallics, 1996, 15: 998.

- [9] Resconi L, Balboni D, Baruzzi G, et al. *Organometallics*, 2000, 19: 420.
- [10] Guo D W, Yang X Z, Yang L, et al. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2000, 38: 2232.
- [11] Alt H G, Köppl A. *Chem Rev*, 2000, 100: 1205.
- [12] 周光远, 金国新, 黄葆同. *高等学校化学学报*, 2000, 9: 1489.
- [13] Tetsuya M, Hiroshi Y, Hiroshi Y, et al. *JP 11*, 199, 587, 1999.
- [14] Tetsuya M, Hiroshi Y, Hiroshi Y, et al. *JP 11*, 199, 595, 1999.
- [15] Suzuki N, Masubuchi Y, Yamaguchi Y, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 754.
- [16] Tsai W M, Chien J C W. *J Polym Soc A: Polym Chem*, 1994, 32: 149.
- [17] Chen Y X, Rausch M D, Chien J C W. *J Organomet Chem*, 1995, 487: 29.
- [18] Chen Y X, Rausch M D, Chien J C W. *Organometallics*, 1994, 13: 748.
- [19] Hemmann W A, Morawietz M J A, Hermann H F, et al. *J Organomet Chem*, 1996, 509: 115.
- [20] 孙秀丽, 王伯全, 徐善生, 等. *高等学校化学学报*, 2000, 2: 222.
- [21] Erker G, Kopf C W, Grehl M, et al. *Organometallics*, 1994, 13: 1950.
- [22] Hemmann W A, Rohmann J, Herdtweck E, et al. *Angew Chem*, 1989, 101: 1536.
- [23] Baker R W, Foulkes M A, Turner P. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2000, 4: 431.
- [24] Burk M J, Colletti S L, Haltemann R L. *Organometallics*, 1991, 10: 2998.
- [25] Köppl A, Babel A I, Alt H G. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, 153: 109.
- [26] Shin J H, Hascall T, Parkin G. *Organometallics*, 1999, 18: 6.
- [27] Schaverien C J, Ernst R, Terblouw W, et al. *J Mol Catal A: Chem*, 1988, 128: 245.
- [28] Alt H G, Jung M. *J Organomet Chem*, 1998, 568: 127.
- [29] Rufanov K A, Kotov V V, Kazennova N B, et al. *J Organomet Chem*, 1996, 525: 287.
- [30] Rufanov K A, Avtonomov E V, Kazennova N B, et al. *J Organomet Chem*, 1997, 536: 361.
- [31] Stelck D S, Shapiro P J, Basicke N. *Organometallics*, 1997, 16: 4546.
- [32] Ashe A J III, Fang X, Kampf J W. *Organometallics*, 1999, 18: 2288.
- [33] Reetz M T, Wilkhn M, Psioz C, et al. *Chem Commun*, 1999, 1105.
- [34] Ostojia S K A, Kelly W M, Stumpf A, et al. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1999, 38: 2439.
- [35] Alt H G, Föttinger K, Milius W. *J Organomet Chem*, 1998, 564: 109.
- [36] Qian C T, Guo J H, Ye C Q, et al. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1993, 3441.
- [37] Wang B Q, Su L M, Xu S S, et al. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 3197.
- [38] Song W, Shackett K, Chien J C W, et al. *J Organomet Chem*, 1995, 501: 375.
- [39] Mengele W, Diebold J, Troll C, et al. *Organometallics*, 1993, 12: 1931.
- [40] Dorer B, Prosen M H, Rief U, et al. *Organometallics*, 1994, 13: 3868.
- [41] Jung J, Noh S K, Lee D, et al. *J Organomet Chem*, 2000, 595: 147.
- [42] Herzog T A, Zubris D L, Bercaw J E. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 11988.
- [43] Veghini D, Henling L M, Burkhardt T J, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 564.
- [44] Eppinger J, Spiegler M, Hieringer W, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 3080.
- [45] Coughlin E B, Bercaw J E. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 7606.
- [46] Jeske G, Shook L E, Swebston P N, et al. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 8103.
- [47] Desumont G, Li Y, Yasuda H. *Organometallics*, 2000, 19: 1811.
- [48] Ihara E, Nodono M, Adachi K, et al. *Organometallics*, 1998, 17: 3945.

(下转第 40 页)

- [55] Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mulhaupt R. *Macromolecules*, 1999, 32: 4240.
- [56] Sunder A, Hanselmann R, Frey H. *Macromolecules*, 2000, 33: 309.
- [57] Fr chet J M J, Henmi H, Gitsov I, Aoshima S, Ledue M R, Grubbs R B. *Science*, 1995, 269: 1080.
- [58] Hewen L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 3074.
- [59] Peter F W, Simon, Axel H E, Muller. A C S *Polym Preprint*, 1997, 38(1): 498.
- [60] Sakamoto K, Aiimiya T, Kira M. *Cjem Lett*, 1997, 1245.
- [61] Mori H, Boer A, Krausch G, Müller A. H. E. *Macromolecules*, 2001, 34(20): 6871.
- [62] Bradañi M, Caminade A-M, Majoral J-P, Chaudret B. *Organometallics*, 1997, 16: 3489.
- [63] Bradañi M, Kustos M, Caminade A M, Majoral J P, Chaudret B. *Organometallics*, 1997, 16: 403.
- [64] Fiona J, Stoddart, Thomas Welton. *Polyhedron*, 1999, 18: 3575.
- [65] Serroni S, Denti G, Campagna S. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31: 1493.
- [66] Balzani V, Campagna S, Denti G. *Coordination Chemistry Reviews*, 1994, 132(5): 1.
- [67] van Bonmel K J C, Metselaar G A et al. *J Org Chem*, 2001, 66(16): 5405.
- [68] 王立, 程建国, 潘杰, 封麟先. *高分子通报*, 2001, 3: 75.
- [69] Bharathi P, Patel U, Kawaguchi T, Pesak D J, Moore J S. *Macromolecules*, 1995, 8: 5955.
- [70] Bharathi P, Jeffrey S, Moore. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 3391.

The Sythetic Methods of Dendritic Polymer

ZHU Ming-gang, ZHANG Qi-zhen, HOU Zhao-sheng

(*Chemistry & Chemical Engineering College of Shandong University, Jinan 250100, China*)

Abstract: The sythetic methods and the sythetic mechanicisms of dendritic polymers were reviewed, and some new developments in this respect were introduced.

Key words: Dendritic polymer, Hyperbranched polymer, Dendrimer, Synthetic method

(上接第 25 页)

The Developement of Research on New-bridged Metallocenes in Catalytic Olefin Polymerization

HOU Wei-feng, SUN Jun-quan *

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

Abstract: New development of bridged metallocene catalysts for ethylene polymerization, α -olefin polymerization and ethylene/ α -olefin copolymerization was reviewed. Our review will foculs our attention on the effect of the nature of bridges.

Key words: Bridged metallocene catalysts; Olefin polymerization; The nature of bridge and the performance of catalysis; Ge Sn B P N O bridge