

烯烃配位活性聚合研究的新进展

邹军锋^{1,3}, 马志^{1,3}, 胡友良^{*1,2}, 宋巨伟⁴

(1. 中国科学院化学研究所分子科学中心, 工程塑料国家重点实验室, 北京 100080;

2. 中国石油天然气集团公司催化重点实验室北京催化研究室, 北京 100080;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 4. 辽宁省营口向阳化工总厂, 营口 115005)

摘要:从活性聚合的特征、催化剂的结构和特点、聚合单体的种类、以及控制工艺条件的重要性4个方面, 评述了近年来烯烃配位活性聚合研究的进展状况。

关键词:烯烃聚合催化剂; 活性聚合; 配位聚合

Szwarc 于 1956 年^[1,2], 根据苯乙烯聚合实验结果, 首次提出了阴离子型无终止、无链转移活性聚合物的概念, 引起高分子化学工作者高度重视和广泛关注。从此开始, 阴离子活性聚合被广泛研究, 制备嵌段、接枝、星型聚合物。由于活性聚合在控制高聚物一次结构上的优势, 其他活性聚合如阳离子、自由基、开环、配位活性聚合等研究也迅速展开。

活性聚合应具备几个特征^[3]: (1) 数均分子量决定于单体和引发剂的浓度比。因此, 在无链转移和链终止的条件下, 当单体转化率达 100% 后, 所有单体被引发剂所平均; (2) 数均分子量 M_n 与单体转化率呈线性增长关系。当单体转化率达 100% 后, 向聚合体系中第二次、第三次加入单体, 聚合可继续进行。若单体 A 聚合结束后, 加入第二种适当单体 B, 无均聚物生成而只生成分子量更大的 AB 型嵌段共聚物; (3) 所得聚合物具有单分散性, 且在聚合的每一阶段分子量分布保持不变。这个条件是非必要条件, 有时多分散性系数稍大, 但仍具有活性聚合的特征。

烯烃配位活性聚合的意义是通过配位活性聚合的研究, 可以深入了解烯烃催化剂的本质和催化机理制备烯烃的嵌段聚合物, 直接作为功能性材料用于聚合物的改性。因此, 烯烃活性聚合既具有重要的科学意义, 又有较好的应用前景。

Doi^[4~6]教授合成了用于丙烯配位聚合的可溶性催化剂 $V(acac)_3$ (**1**), 首先于 1979 年实现了丙烯等单体的活性聚合。由于钒系催化剂的反应温度太低 ($< -60^\circ C$), 不适于工业化的要求。此外, 配位聚合易发生链转移和链终止以及易发生异构化反应, 使得烯烃配位活性聚合的研究处于徘徊不前的局面。

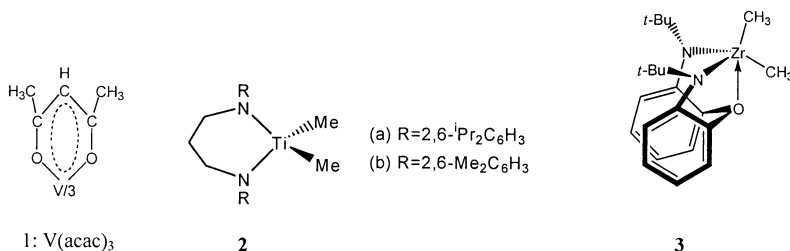
20 世纪 90 年代中期, McConville^[7] 和 Brookhart^[8] 分别发现了二齿氮配位的钛系催化剂和二齿氮配位的镍系催化剂能在较高温度下用于烯烃活性聚合, 这使得烯烃活性配位聚合的方法再次受到关注。实际上, 这也是长期的均相 Ziegler-Natta 研究的必然发展。目前, 新的用于烯烃配位活性聚合的催化剂结构各异, 性质不同。总的来说, 烯烃配位活性聚合的研究尚处于起步阶段。因此, 在催化剂的设计与合成, 催化剂与活性聚合之间的关系, 催化剂与聚合物的结构及性能之间的关系等方面, 还有大量的工作要做。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50103012); 国际重点基础研究发展规划项目 (G 1999064800);

作者简介: 邹军锋 (1973—), 男, 中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室博士研究生, 主要从事烯烃聚合催化剂及聚合反应的研究;

* 通讯联系人。

在烯烃配位活性聚合的研究中,催化剂的研究开发是关键。通常情况下,能够进行长链 α -烯烃配位活性聚合的催化剂不一定能催化丙烯和乙烯的活性聚合,进行丙烯和乙烯的活性聚合需要更严格的条件,如:催化剂应有适当的位阻效应,助催化剂的严格筛选。



1 用于长链 α -烯烃活性聚合的催化体系

1.1 聚合物为无规结构的聚 α -烯烃催化体系

催化剂前驱体 **2, 3, 4, 5** 在适当的助催化剂作用下都能催化 α -烯烃进行活性聚合,得到无规结构的聚合物。McConville^[7]发现一种中心原子为钛、配位原子为氮的双齿配位化合物 **2**,这种催化剂结构简单。在室温下,由 $B(C_6F_5)_3$ 作助催化剂催化 α -烯烃进行活性聚合,得到无规结构的聚 α -烯烃。实验结果表明,随着反应时间的增加,聚合物的分子量呈线性增加, $M_w/M_n < 1.1$ 。

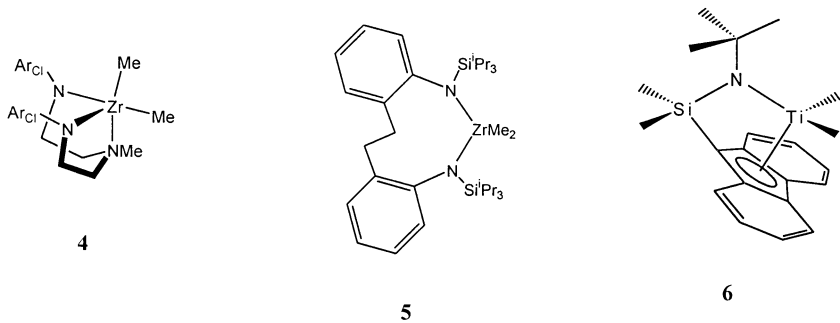
中心金属原子为锆的配合物 **3** 在加入 $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ 后得到 $\{[(t\text{-}Bu\text{-}d_6)N\text{-}O\text{-}C_6H_4)_2\text{-}O]ZrMe(PhNMe_2)\}[B(C_6F_5)_4](3')^{[9]}$ 。它能够在 0°C 时催化 1-己烯进行活性聚合反应得到无规聚合物,分子量分布很窄 ($M_w/M_n < 1.1$)。在此基础上, Schrock 又合成了配合物 $[(ArClNCH_2CH_2)_2NMe]Zr^*Me_2$ (**4**) (其中 $ArCl = 2, 6\text{-}二氯苯基$, $^*Me = ^{13}CH_3$)。它再和 $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ 反应生成 $\{[ArClNCH_2CH_2)_2NMe]Zr^*Me(PhNMe_2)\}[B(C_6F_5)_4](4')^{[10]}$ 。**4'** 作为催化剂,在 0°C 时,在氯苯中催化聚合 1-己烯,可得到分子量分布很窄 ($M_w/M_n = 1.02$) 的聚 1-己烯^[10]。

Kim^[11]报道了一种锆为中心原子,氮为配位原子的双齿配位化合物 **5**。只有温度降到 -10°C 时, $B(C_6F_5)_3$ 作助催化剂时,才能引发 1-己烯进行活性聚合,¹³C/H NMR 分析表明并没有双键的响应峰,这说明了聚合反应是活性聚合。但是该催化体系仍旧不能引发乙烯和丙烯的活性聚合。

1.2 聚合物为规整结构的聚 α -烯烃催化体系

配合物 **6, 7, 8, 9** 在一定的助催化剂作用下,可以催化得到具有一定规整度的聚烯烃。Shiono^[12]研究了催化体系 $[t\text{-}BuNSiMe_2Flu]TiMe_2/B(C_6F_5)_3$ (**6**) 催化 1-己烯的活性聚合特征。在 -50°C 时这个催化体系能催化 1-己烯进行活性聚合,分子量分布在 1.1 左右,增长的高分子链的数目在一个恒定值左右 ($\sim 18\text{mmol}$)。此催化体系具有高度的立体定向性,催化生成了高间规链段的聚合物。Fukui^[13]采用茂金属催化体系 $rac\text{-}(Et)Ind_2ZrMe_2$ (**7**)/ $B(C_6F_5)_3$ 在 -78°C 时催化 1-己烯进行活性聚合,¹³C NMR 数据表明分子链中无双键存在,并且聚 1-己烯是高度等规的。

Sita^[14,15]合成了一种半茂结构的锆化合物 **8**。在 -10°C 下,用 $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ 作为助催化剂催化聚合 1-己烯。所得的产物是高度等规的聚合物,多分散系数介于 1.03~1.09 之间。此外,它还能催化非共轭的二烯进行活性聚合得到环化的聚合物,分子量分布小于 1.1,高分子的构型以反式为主。若按照序列加料的方式进行活性聚合,可以得到等规聚 1-己烯和聚环烷烃的嵌段聚合物。



Kol^[16]合成了一种含有锆原子的四齿配位的化合物 **9**。B(C₆F₅)₃ 作为助催化剂,在室温下催化 1-己烯反应,聚合活性达到 18g•mmolcat⁻¹•h⁻¹,可得到分子量为 M_w=12,000, M_w/M_n=1.15 的高度等规的聚 1-己烯(>95%)。作者进一步研究发现催化剂苯环上的取代基的位阻效应对产物的等规度、分子量分布产生很大的影响。若用甲基替代了苯环中的叔丁基。新的催化剂对于 1-己烯的催化活性为 35g•mmolcat⁻¹•h⁻¹, M_w=23,000, M_w/M_n=1.57。这样的聚 1-己烯却是无规聚合物。表 1 归纳了催化剂 **2**~**9** 的聚合数据。

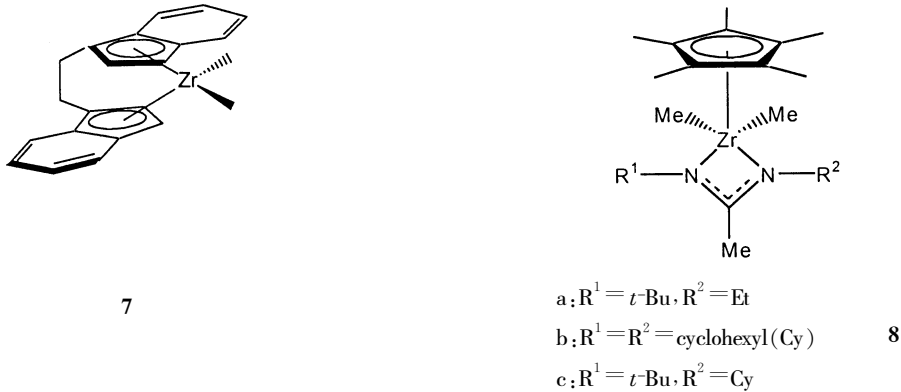


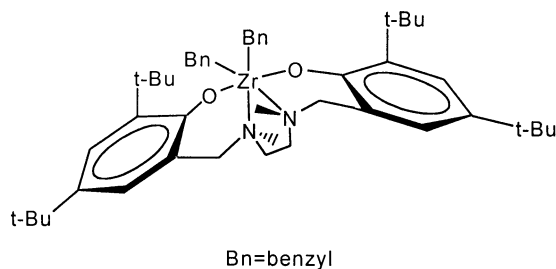
表 1 用于长链 α-烯烃活性聚合的催化体系

主催化剂 /μmol	助催化剂	温度 /℃	聚合 时间/h	稀释剂	产量 /g	聚合 活性 ²	数均分 子量/×10 ⁴	多分散 性系数	参考 文献
2a(6.7)	B(C ₆ F ₅) ₃	23	0.5	甲苯	0.1	30	1.91	1.05	7
2a(6.7)	B(C ₆ F ₅) ₃	23	1/6	二氯甲烷	0.57	490	16.42	1.07	7
2a ¹ (6.7)	B(C ₆ F ₅) ₃	23	1/6	正戊烷	0.05	40	0.49	1.05	7
2b ¹ (6.7)	B(C ₆ F ₅) ₃	23	0.5	正戊烷	0.16	50	2.09	1.05	7
3(2.5)	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	0	1	氯苯	0.58	200	4.5	1.2	9
5(7.77)	B(C ₆ F ₅) ₃	0	1/12	1,2,4-三氯苯	—	394	11.83	1.23	11
6(40)	B(C ₆ F ₅) ₃	-50	16	甲苯	0.11	—	0.55	1.12	12
6(40)	B(C ₆ F ₅) ₃	-50	36	甲苯	0.20	—	1.21	1.08	12
7(40)	B(C ₆ F ₅) ₃	-78	5	甲苯	0.01	—	0.23	1.27	13
7(40)	B(C ₆ F ₅) ₃	-78	12	甲苯	0.21	—	0.43	1.22	13
8a(25)	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	-10	15	氯苯	—	64	4.92	1.03	14
8a(25)	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	-10	30	氯苯	—	—	6.95	1.10	14
9(32)	B(C ₆ F ₅) ₃	25	0.5	—	0.3	18	1.2 ³	1.15	16

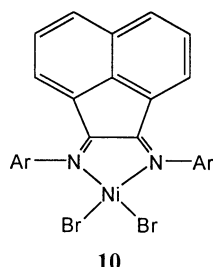
1. 聚合单体是 1-辛烯; 2. 聚合活性, kg polymer•mol cat⁻¹•h⁻¹; 3. 是重均分子量。
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

使用高级 α -烯烃作为聚合单体, β -烷基消除反应可以被忽略, 用硼烷作为助催化剂的方法可以防止向助催化剂链转移反应的发生。但是 β -氢消除反应是难以阻止的, 若要减少或禁止此反应, 就需要研究催化剂的本性, 重新设计催化剂的结构。而以上能进行 1-己烯聚合的催化剂不一定能进行丙烯、乙烯的活性聚合。可能的原因是 α -烯烃的长侧链的存在阻止了有利于 β -氢消除反应的构象的生成, 因此活性聚合才得以进行。

2 用于丙烯和乙烯活性聚合的催化体系



9



10

a) Ar=2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃b) Ar=2-*t*-BuC₆H₄

含有后过渡金属的二齿氮配体的镍系催化剂 **10** 可以在 -10°C 时^[8], 用改性的甲基铝氧烷 (MMAO) 作为助催化剂催化丙烯、 α -烯烃进行活性聚合, 并且可以得到嵌段的 P-*b*-H, O-*b*-P-*r*-O-*b*-O 聚合物 (P: 聚丙烯链, H: 聚 1-己烯链, O: 聚 1-辛烯链)。实际上, 由于镍系催化剂的本性, 在聚合时易发生异构化反应, 从而无法得到纯的聚丙烯链或聚 α -烯烃链。与此相对应的是, 侧链的数量随着聚合条件的变化而改变。

如前所述, Shiono^[12] 所报道的 [*t*-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂/B(C₆F₅)₃ 催化体系也能催化丙烯的活性聚合。聚合反应在 -50°C 下, 在甲苯中进行。聚丙烯的分子量分布在 1.2 左右, 高分子链的数目保持恒定 ($\sim 19\text{mmol}$)。 ¹³C NMR 表明所得到的聚合物是有一定间规度的聚丙烯。作者^[17] 又研究了三种不同的助催化体系, B(C₆F₅)₃/Oct₃Al (三辛基铝), MAO, dried MAO (除去烷基铝后的甲基铝氧烷) 对于活性聚合丙烯的影响。实验数据表明, 在 0.1 MPa 压力下, 0°C 时, 在甲苯介质中, 采用 dried MAO 作为助催化剂不仅可以提高反应活性, 而且能降低链转移反应。这种聚丙烯也富含间规结构。Fukui^[13] 采用茂金属催化体系 Cp₂ZrMe₂/B(C₆F₅)₃ (**11a**) 和 Cp₂HfMe₂/B(C₆F₅)₃ (**11b**) 分别在 -78°C 和 -50°C 下能催化丙烯进行活性聚合。

Shiono^[18] 重新评价了由 McConville 发现的二齿氮配位的钛系催化剂在不同助催化剂作用下的催化特征。他使用了四种助催化剂: 纯甲基铝氧烷, 干性纯甲基铝氧烷, 改性甲基铝氧烷和干性的改性甲基铝氧烷 (PMAO, dried PMAO, MMAO, dried MMAO; 所谓干性纯甲基铝氧烷是指除去了烷基铝的甲基铝氧烷)。实验证明, 只有干性的改性甲基铝氧烷才能助催化丙烯的活性聚合。除了助催化剂之外, 分散介质的选择依然很重要。在甲苯和环己烷中所得聚合物的分子量分布为 5.92 和 1.39。而在正庚烷中, 多分散系数才能降低到 1.16。结构分析表明所得的聚丙烯是无规的。

Fujita 和 Coates 都合成了一类四配位 [NONO] 的钛系催化剂 **12**。发现此类催化剂既能催化丙烯进行活性聚合得到间规聚丙烯, 又能得到聚丙烯和聚 (丙烯-乙烯) 的嵌段共聚物。Fujita^[19] 指出在 25°C 时, 甲苯作为分散介质, MAO 作为助催化剂的条件下采用此催化剂可以进行丙烯的活性聚合, 得到间规度很高的聚丙烯。他又对这种聚丙烯的结构进行了进一步的分析^[20]。Coates^[21] 也指出无

论是在 0℃ 和 20℃ 时,这种催化剂都能进行丙烯的活性聚合。Fujita^[22]的研究表明,室温下(25℃),这类催化剂也可以实现乙烯的活性聚合,即使中断乙烯的供应,也不会发生链终止反应。在较高温度时(50℃),这种催化体系仍有活性聚合的特性。Fujita^[23]还用这种催化剂在室温下制备出了单分散的乙烯-丙烯共聚物($M_w/M_n=1.07\sim1.13$)。乙烯含量从 14.7 到 47.9mol%。由于此类催化剂有活性聚合的特点,被用来制备聚丙烯($M_n=27\ 000$, $M_w/M_n=1.13$)-聚(丙烯-乙烯)嵌段共聚物($M_n=161\ 000$, $M_w/M_n=1.51$)。Coates^[21]采用 **12a**/MAO 按照顺序加料的方法,先通入丙烯再加入乙烯可得到聚丙烯-聚(丙烯-乙烯)嵌段共聚物。表 2 列出了几种能进行丙烯、乙烯活性聚合的催化体系的聚合数据。

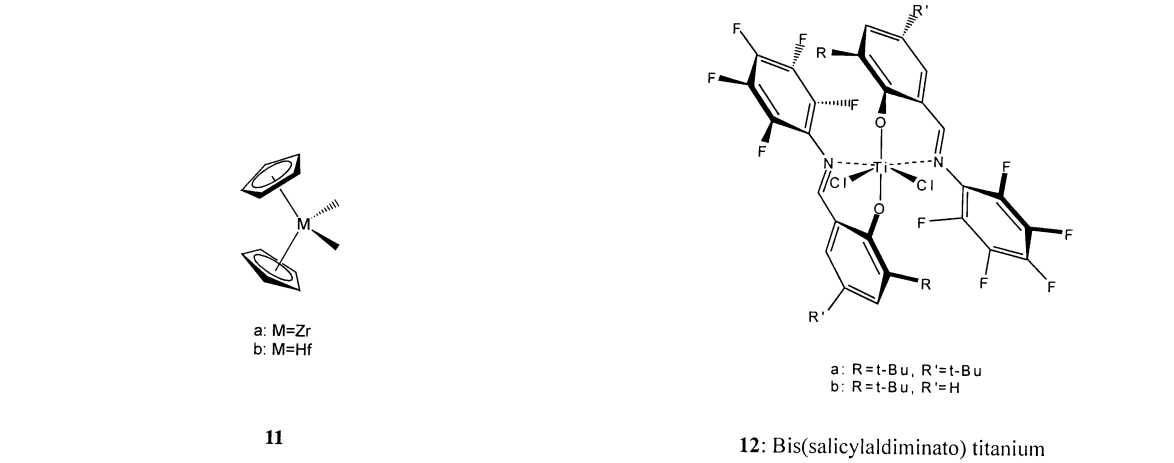


表 2 用于丙烯和乙烯活性聚合的催化体系

主催化剂 / μmol	助催化剂	聚合温 度/℃	聚合 时间/h	稀释剂	产量 /g	聚合 活性 [*]	数均分 子量/ $\times 10^4$	多分散 性系数	参考 文献
1(500)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	-78	1.0	甲苯	0.11	—	0.604	1.16	4
1(500)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	-78	5.0	甲苯	0.75	—	3.52	1.17	4
2a(20)	Dried MAO	0	0.5	正庚烷	2.68	321	29.2	1.16	18
6(40)	B(C ₆ F ₅) ₃	-50	2	甲苯	0.04	—	0.21	1.40	12
6(40)	B(C ₆ F ₅) ₃	-50	8	甲苯	0.18	—	0.98	1.17	12
6(20)	Dried MAO	0	1	甲苯	1.22	—	10.1	1.35	17
10a(17)	MMAO	-10	1	甲苯	—	—	16	1.13	8
10b(17)	MAO	-10	1	甲苯	—	—	3.6	1.27	8
11a(40)	B(C ₆ F ₅) ₃	-78	3	甲苯	0.089	—	0.94	1.06	13
11b(40)	B(C ₆ F ₅) ₃	-50	3	甲苯	0.088	—	0.60	1.08	13
12a(100)	MAO	0	0.50	甲苯	0.97	19.4	2.45	1.08	21
12a(100)	MAO	0	5.2	甲苯	5.34	10.3	9.59	1.11	21
12b(10)	MAO	25	1	甲苯	0.158	15.8	3.09	1.07	19
12b(10)	MAO	25	5	甲苯	0.713	14.3	10.8	1.14	19

* 聚合活性: $\text{kg PP} \cdot \text{mol cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

3 聚合反应条件对于活性聚合的影响

3.1 温度

活性聚合一般都在较低的温度下进行的,因为升温意味着副反应发生的几率增加,分子量与转化率不再呈线性关系。催化剂 **1** 只有在温度低于 -60°C 时才能实现催化丙烯的活性聚合,随着温度的升高,分子量分布变宽^[5]。而茂金属催化体系 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**11a**) 在 -50°C 时便不再具有催化丙烯活性聚合的特征了^[13]。

3.2 助催化剂

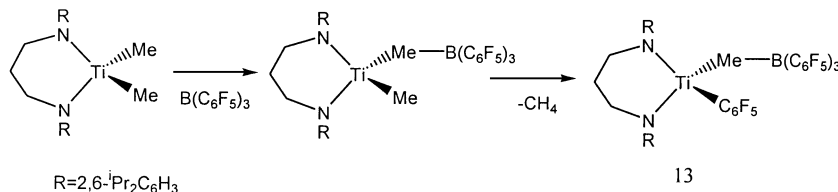
应使用不会引发链转移反应的助催化剂,如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, 除去烷基铝的 MAO, 从而抑制高分子链向助催化剂的转移。当采用 MAO 作为助催化剂时,配合物 **2** 对于 1-己烯的活性很高,但是发生了高分子链向铝转移的链终止过程。当用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 取代 MAO 后,得到了一个活性聚合的催化体系^[7]。同样,催化剂 **5** 若采用 MAO 作为助催化剂,催化活性高达 10^6 ,但是分子量分布宽 >2 ,不是活性聚合^[11]。

3.3 分散介质

McConville 指出反应介质也会影响催化剂的催化活性^[7]。例如在 23°C 下,用催化剂 **2** 在二氯甲烷和甲苯中催化 α -烯烃(1-己烯,1-辛烯,1-癸烯)进行活性聚合,而在二氯甲烷中聚合反应的活性更高。显然,二氯甲烷作分散剂更利于活性聚合。作者认为极性介质使催化剂易于形成更加松散的离子对,有利于 α -烯烃的插入。作者认为,催化剂有可能与甲苯中苯环的 π 电子云产生相互作用,形成了一种复合物,阻碍了单体的插入,导致了催化活性的降低。

3.4 主催化剂的失活

实际上,这是一种催化剂本身的缺陷造就的。当聚合反应进行一段时间后,催化剂形成二聚体,或者与助催化剂形成了新的化合物,而不能继续反应,表现出分子量分布的变宽。如: McConville^[24] 报道的催化剂 **2a** 在加入助催化剂 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 后,会缓慢地反应产生甲烷,几个小时后会生成一种新的物质 **13**。而这种配合物对于 α -烯烃无反应活性。Shiono^[12] 也报道了催化剂 **6** 在 0°C 聚合时失活的例子。



4 展望

综上所述,在链增长过程中不发生向主催化剂、助催化剂链转移的副反应,那么这种反应就是活性聚合。以上可以进行活性聚合的催化剂结构各异、性能不同,但发现者们并没有深入讨论究竟催化剂具备怎样的结构才能促成活性聚合的进行。合成的聚合物在结构上又有无规、间规和等规之分,那么主催化剂的结构是怎样影响规整度的? 以上的问题都是涉及催化剂本质的问题,由于研究方法和手段的局限,在相当长的时间内很难会有理论上的突破。实际上,作者们更加愿意讨论工艺参数对于活性聚合的影响,这相对容易一些。只有当新的催化剂踊跃出现时,人们才能从大量的

实验事实中找到一定的规律。

参考文献:

- [1] Szwarc M, Levey M, Milkovich R. *J Am Chem Soc*, 1956, 78, 2656.
- [2] Szwarc M. *Nature*, 1956, 178, 1168.
- [3] 张洪敏, 侯元雪. 活性聚合. 中国石化出版社, 1997, 11.
- [4] Doi Y, Ueki S, Keii T. *Macromolecules*, 1979, 12(5), 814.
- [5] Doi Y, Suzuki S, Soga K. *Macromolecules*, 1986, 19(12), 2896. *Macromolecules*, 1986, 19(12), 2896.
- [6] Doi Y, Tokuihiro N, Soga K. *Makromol Chem*, 1989, 190, 643.
- [7] Scollard J D, McConville D H. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(41), 10008.
- [8] Killian C M, Tempel D J, Johnson L K, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(46), 11664.
- [9] Baumann R, Davis W M, Schrock R R. *J Am Chem Soc*, 1997, 119, 3830.
- [10] Schrock R R, Bonitatebus P J, Schrodi Y. *Organometallics*, 2001, 20(6), 1056.
- [11] Jeon Y M, Park S J, Heo J, Kim K, et al. *Organometallics*, 1998, 17, 3161.
- [12] Hagiwara H, Shiono T, Ikeda T. *Macromolecules*, 1998, 31(10), 3184.
- [13] Fukui Y, Murata M, Soga K. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20, 637.
- [14] Jayaratne K C, Sita L R. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(5), 958.
- [15] Jayaratne K C, Keaton R J, Henningsen D A, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 10490.
- [16] Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(43), 10706.
- [17] Hasan T, Ioku A, Nishii K, et al. *Macromolecules*, 2001, 34(10), 3142.
- [18] Hagimoto H, Shiono T, Ikeda T. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23, 73.
- [19] Saito J, Mitani M, Mohri J-i, et al. *Chem Lett*, 2001, 576.
- [20] Saito J, Mitani M, Onda M, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22, 1072.
- [21] Tian J, Hustad P D, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 5134.
- [22] Saito J, Mitani M, Mohri J-i, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40, 2918.
- [23] Kojoh S-i, Matsugi T, Saito J, et al. *Chem Lett*, 2001, 822.
- [24] Scollard J D, McConville D H, Retting S J. *Organometallics*, 1997, 16, 1810.

Recent Progress in Living Polymerization for Olefin

ZOU Jun-feng, MA Zhi, HU You-liang^{*}, SONG Ju-wei

(1. *State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

2. *Beijing Branch Laboratory for Catalysis, Key Laboratory for Catalysis, Petrol China Company Limited, Beijing 100080, China;*

3. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*

4. *Liaoning Yingkou XiangYang Chemical Plant, Yingkou 115005, China)*

Abstract: The advance in living coordination polymerization for olefin was reviewed. The living polymerization was commented with respects as follows: characteristics of living polymerization, structure of those catalysts, types of monomer, and control of conditions.

Key words: Catalysts for living polymerization; Living polymerization; Coordination polymerization