

新型烯烃聚合催化剂研究进展

黄增芳, 张 玲, 伍 青*

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要: 由于过渡金属催化剂在烯烃聚合方面具有高活性和良好的分子剪裁性, 通过调节催化剂的微结构或温度、压力等聚合环境的变化, 可以在分子层次上实现烯烃聚合物的分子设计与组装, 实现聚合物物理性质的调控, 最近引起了人们的广泛关注。本文介绍了过渡金属催化剂的合成及其负载化, 水相烯烃聚合及活性聚合等方面的研究进展。

关键词: 过渡金属催化剂; 烯烃聚合; 水相聚合; 活性聚合; 负载化

目前, 全世界每年聚乙烯和聚丙烯的产量已超过 70Mt, 这些聚合物在很大程度上改善了人们的日常生活, 而高活性烯烃聚合催化剂的发现对合成新的聚合物起了关键性的作用^[1]。1995 年, Brookhart 课题组对阳离子 Ni 和 Pd 二亚胺独特的催化特性的发现对烯烃聚合的发展产生了巨大的推动作用^[2]。由于后过渡金属具有低的亲氧性, 能够催化具有某种官能团的极性单体聚合^[3], 而且它们还能制得具有某种支链结构的聚合物, 最近引起了人们的广泛研究兴趣^[4~8]。

对于后过渡金属催化剂的合成, 目前研究最多的主要是对水杨醛亚胺、 α -二亚胺及吡啶二亚胺为配体的研究, 而且大部分工作集中于在这些催化剂的基体上引入不同的取代基(包括吸电子、供电子基团)对其催化性能的影响(包括催化活性、热稳定性、聚合产物的分子量和规整度等)。Grubbs 等认为, 在水杨醛亚胺型催化剂上引入大的取代基, 可以明显提高其催化活性^[9]。Zuideveld 等通过简便的方法在催化剂 **1** 上引入具有不同吸电性的大取代基合成了水杨醛亚胺型催化剂 **2**, 在催化乙烯聚合时, 其活性都比催化剂 **1** 的催化活性要高, 且 **2a**、**2d**、**2e** 在 60℃ 下几小时内都保持高活性, 而 **2b**、**2c** 在 20min 后就基本没有了活性^[10]。

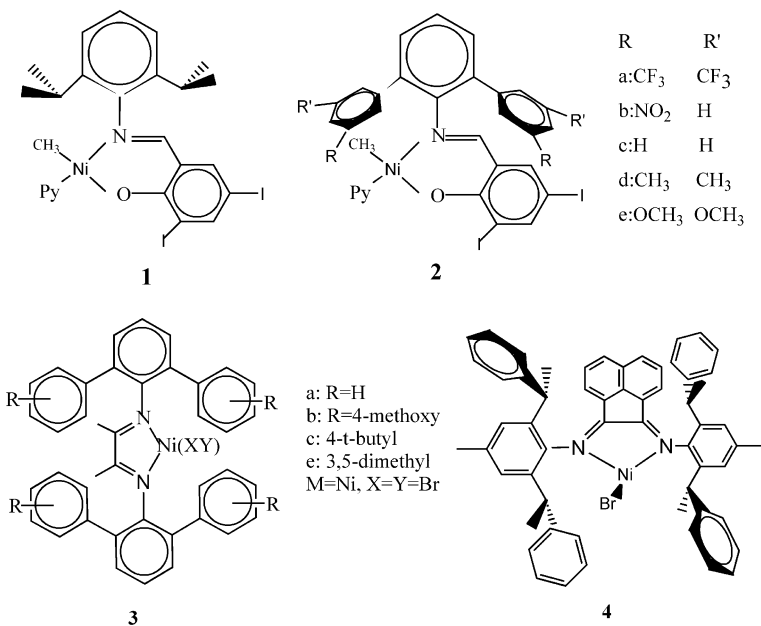
对于 α -二亚胺型催化剂, Johnson 等认为在苯胺上引入大的取代基, 其空间效应以及它们对正方平面络合物实际顶点的空间定位对单体的聚合反应是非常关键的^[11]。Schmid 等合成出了 1,4-二杂氮-2,3-二甲基丁二烯配体(Ar-N=C(CH₃)-(CH₃)C=NAr)的 Pd 和 Ni 配合物 **3**。单晶 X 射线分析表明, 由于 **3c** 上大的取代基 *t*-butyl 之间的空间排斥作用使得 Ni 的正方络合平面发生弯曲, 导致其具有手性, 这种手性排列使聚合单体能有效到达活性中心 Ni 的理想配位点。而支链聚合物的形成需要在 2,1-重新插入之前, 由 β -H 消去后所得到的末端烯烃链能够进行旋转, 配体中取代基体积的增加能够减小这种旋转, 从而抑制了 β -H 消去后的 2,1-重新插入。与 **3a**、**3b** 和 **3d** 相比, 在催化乙烯聚合时, 手性 Ni 化合物 **3c** 表现高的催化活性(2×10^4 kgPE · (mol · Ni · h)⁻¹, 以 MAO 为助催化剂时催化乙烯聚合得到的是线形聚乙烯^[12]。聚合物的特性是由其组分、结构、立体化学、分子量等所决定的, 因此能够预计控制这些特性的方法引起了人们的极大兴趣。Cherian 合成了新一代的立体选择性的手性 Ni 配位化合物 **4**, 希望能够利用取代基的立体位阻来抑制聚合时的链行走以得到规整度较高的聚烯烃。催化 2-丁烯反向加成聚合时, 通过 ¹³CNMR (19.93ppm[rr], 20.08ppm[mr] + [mm], 20.23ppm[mm])测试表明, 在 -36℃ 下聚合 24h 后所得反式聚丁烯的 [mm] = 0.64, 催化剂的对映面选择系数 $\alpha = 0.86$ ^[13]。

目前, 过渡金属烯烃配位聚合不仅在新催化剂的制备, 而且在催化剂的负载化, 提高催化剂的热稳定

基金项目: 国家自然科学基金-中石化联合资助项目(20334030)和广东省自然科学基金项目(039184)资助;

作者简介: 黄增芳(1976-), 男, 中山大学博士生, 主要研究方向为后过渡金属催化烯烃聚合。

* 通讯联系人, Tel: (020)84113250, E-mail: ceswuq@zsu.edu.cn



性以及聚合方法上都取得了新的研究进展。主要表现在以下几个方面：

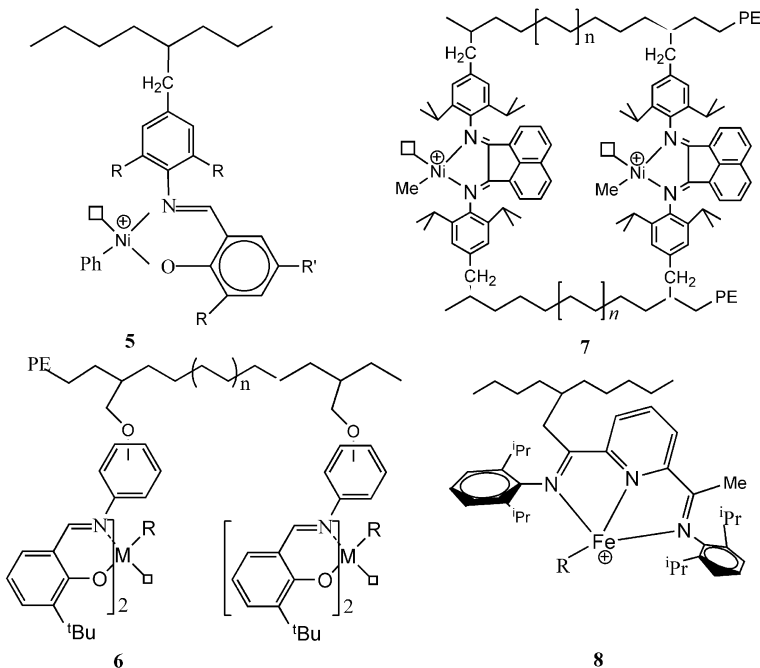
1 过渡金属催化剂的自固载化

烯烃聚合催化剂的负载化是指将一种或若干种过渡金属(Ti、Zr、Cr、Fe、Co、Ni 等)配合物载于无机物或有机物固体表面,并负载一定量的烷基铝或烷基铝氧烷,使催化剂的有效成份(主催化剂、助催化剂)吸附于固体表面的过程^[14]。

烯烃聚合催化剂的固载化始于 Phillips 公司 20 世纪 50 年代末以硅胶为载体的铬系催化剂。目前采用的固载方法有:无机类载体如 SiO₂、Al₂O₃、MgCl₂ 等;有机载体如环糊精、聚苯乙烯、聚硅氧烷取代物等以及分子筛,介孔材料和高分子化固载等^[15]。除了传统 Ziegler-Natta 的负载化能明显增加催化剂活性外,所有这些固载方法都有使茂金属或后过渡金属催化剂活性不同程度降低的缺点,因为金属活性中心(Lewis 酸)不易到达载体表面及它们可能会被氧原子等基团(Lewis 碱)包埋^[20]。采用含烯烃基团的茂金属催化剂或后过渡金属“茂后”催化剂,在自由基引发下,先与烯烃聚合形成高分子化的非均相催化剂,这类高分子非均相烯烃聚合催化剂,由于催化剂与烯烃通过 C—C σ 键相连,所以在催化乙烯、丙烯聚合时保持均相催化剂的高催化活性,分子量可控,而且聚合产物不含有无机灰分。

Zhang 等以 1,6-二烷基苯胺、水杨醛和氯代丙烯为原料合成了自固载催化剂 5,催化乙烯聚合的活性为 $3.7\times10^5\text{ gPE}/(\text{mol}\cdot\text{Ni}\cdot\text{h})$, $M_v=1.71\times10^5$ ^[16]。另外,他们还以 4-乙烯酰胺苯酚和溴代烯烃为原料,在 K₂CO₃ 碱性溶液中制得了含有烯烃的 Zr 金属催化剂,然后将其与乙烯聚合制得负载型催化剂 6,催化乙烯聚合时显示了很高的催化活性,当温度为 40℃ 时其催化活性最高($1.8\times10^7\text{ gPE}/(\text{mol}\cdot\text{Zr}\cdot\text{h})$), $M_w=2.03\times10^4$ ^[17]。Jim 等以二氢萘醌和 2,6-二异丙基苯胺为原料合成了自固载催化剂 7,当铝镍比为 2500,聚合温度为 0℃ 时用于乙烯聚合的活性为 $3.32\times10^6\text{ gPE}/(\text{mol}\cdot\text{Ni}\cdot\text{h})$, $M_v=4.8\times10^5$ ^[18]。关于这种催化剂的自固载机理可能为:当乙烯加到含有催化剂的溶液中时,乙烯便会与含有烯烃键的金属催化剂聚合。结果在没有任何载体的情况下,均相催化剂转变成了异相催化剂,活性中心便会分布在聚合物链上从而充分利用了它们的催化活性。这种自固载化过渡金属催化剂,不仅具有均相催化剂的优点,而且由于催化剂的模板效应还能改善聚合产物的颗粒形态。Kaul 等以 2,6-二[1-(2,6-二异丙基苯胺)乙基]吡啶和溴代丙烯为原料,合成了 Fe(Ⅱ)配合物,催化乙烯聚合时,配合物自身先进行了固载化,得到催化剂 8,当 $n=4$,聚合温度为 0℃ 时活性最高为 $1.07\times10^8\text{ gPE}/(\text{mol}\cdot\text{Fe}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ 。随后他们还以硅胶为载体制得了负载型催化剂,催化乙烯聚合的活性为 $9.71\times10^6\text{ gPE}/(\text{mol}\cdot\text{Fe}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ ^[19]。

由于茂金属催化剂的高活性和多样性,其在烯烃聚合方面获得了广泛的重视。Alt 等研究认为,二氯

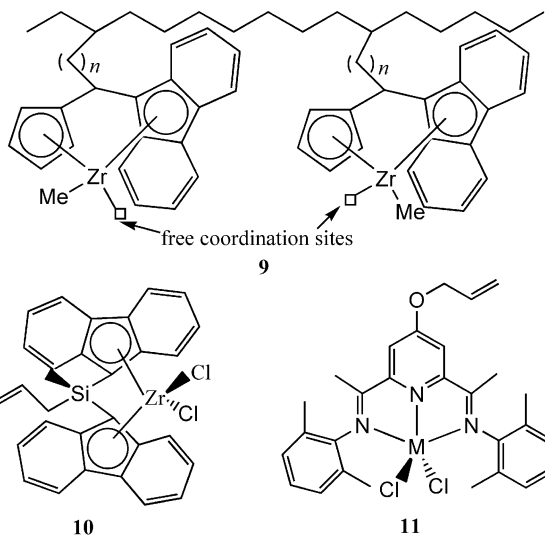


茂金属化合物能够在含有 MAO 的溶液中被活化,通过¹H NMR 研究发现,随着 C₂H₄ 的加入,其烯烃取代基逐渐消失而被负载化^{9[20]}。Tang 等以茚基锂盐和硅烷为反应物,制得催化剂 **10**,催化乙烯聚合过程中其自身固载化,当聚合温度为 26°C,铝锆比为 2500 时活性达到 1.05×10^7 gPE/(mol·Zr·h),研究还发现,随着 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 比的增加,其活性增加,但是过多的 MMAO 会降低其反应活性,温度对活性的影响与 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 相似,太高的温度会减少活性中心和减少乙烯在甲苯溶剂中的溶解性,然而乙烯压力的增加会增加聚合活性^[21]。而 Kim 等通过将催化剂 **11** 固载于硅胶前后的实验表明,固载后由于催化金属活性点的减少及单体扩散到其内部气孔的限制,其催化活性将有所降低。然而与均相催化剂相比,固载后聚合产物的分子量 (M_v) 却大幅度增加^[22]。

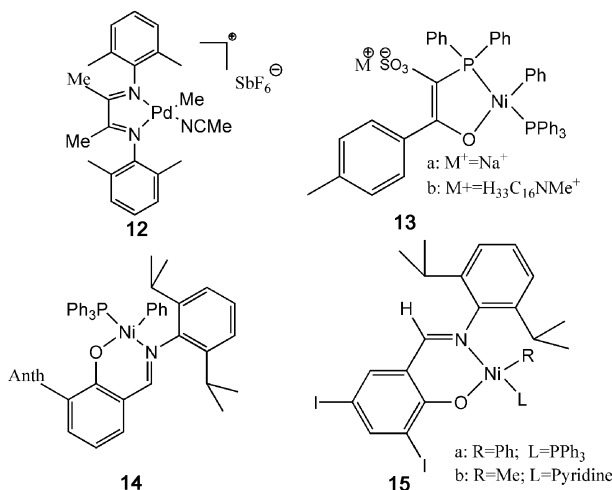
2 水相配位催化烯烃聚合

人类的可持续发展是当今政治、经济活动及至科学研究关注的焦点课题,这要求科研活动及其实际应用对环境产生的危害降到最低,甚至达到仿生的程度^[23]。水作为反应介质具有独特的性质,水是强极性物质且不能与大部分的有机化合物相容,对热有很好的吸收能力并且具有强胶束形成能力,另外,从环境和安全的角度考虑水是非常理想的介质^[24]。由于已被广泛应用的前过渡金属对水份高度敏感,极微量的水或其它杂质的存在便会使上述催化剂失活,因此与自由基聚合相比,用水作为反应介质的过渡金属催化配位聚合没受到人们的很大重视。由于后过渡金属低的亲氧性,它们对极性介质不太敏感,对水和杂原子有较好的适应性,有望改善聚烯烃催化剂水相反应。事实上,后过渡金属配合物亲氧性较低,在水相环境中能较稳定存在。

Held 报道了以中性 Ni(II) 催化剂 **12** 和阳离子 Pd(II) 催化剂 **13** 在水中的乙烯均相聚合。研究表明,在进行 Pd 化合物的乙烯水相悬浮聚合时,增加压力便会得到高分子量、高支化度的聚乙烯。与以 CH₂Cl₂ 作溶剂的均相聚合相比,二者活性相差不大,支化度却降低了。在 CH₂Cl₂ 中得到的为高度粘性油状物质,在水相反应介质得到的橡胶状固态物质。在进行以 P=O 为配位的中性 Ni 化合物催化乙烯聚合时,磺



化取代基的引入能够提高产物的分子量(甲苯作反应介质)^[25]。Younkin 等研究了催化剂 **14** 在水中的催化活性,这些催化剂在有酯、酮、醚的情况下保持高活性,水的加入对聚合几乎没有影响。在 1500 当量 H₂O 存在的情况下,PE 依然能够以 5.4×10^4 gPE/(mol·Ni·h) 的速度进行。然而加入像乙醇和胺等强配位的质子性溶剂,其活性及活化寿命将明显降低,酸的加入也将使其活性显著降低甚至没有聚合物生成^[26]。

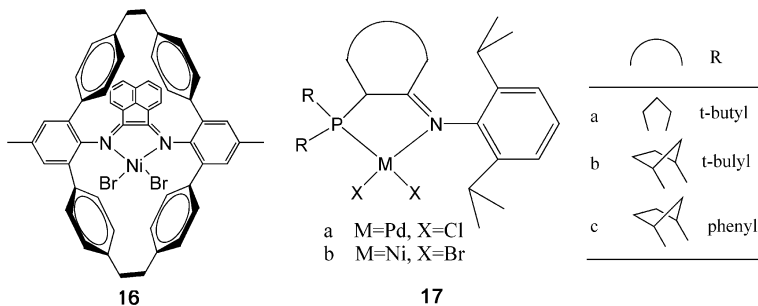


Bauers 等分别以 H₂O、丙酮、甲苯作溶剂,利用催化剂 **13** 和 **15** 来催化乙烯聚合。研究表明,当以 **13** 作催化剂时,在水中聚合比在有机溶剂中所得聚合物的产率和分子量都低,这主要是由于水相聚合时,催化活性中心周围乙烯的浓度降低,导致其链增长速率降低。低分子量使其熔点较低且分布较宽,水相聚合得到的主要为线形聚乙烯,其熔融峰为 121~127℃,甲苯中得到的聚乙烯熔点为 133℃。与催化剂 **13** 相比,由催化剂 **15** 所得的聚乙烯分子量显著增加,¹H 和 ¹³C NMR 分析表明,所得的聚乙烯支链主要是以甲基为主,在有机溶剂中也发现有相同的结构,这表明水对链增长和支化没有明显的影响^[27]。Held 等以非水溶性催化剂[R₂P(CH₂)₃PR₂][Pd(OAc)₂]催化 CO 和乙烯或 α-烯烃的水相聚合,研究结果显示,其催化活性为 5×10^3 TOh⁻¹ (在单位时间内转化烯烃的摩尔数),比其在甲醇溶液中非水相聚合的活性还高。GPC 显示,乙烯共聚物的分子量为 $M_w = 2 \times 10^5$, α-烯烃共聚物的分子量为 $M_w = 2 \times 10^4$,分散系数 $M_w/M_n = 2.24$ ^[28]。Ogo 等以水溶性单核氢化物[(η⁶-C₆Me₆)Ru^{II}(bpy)H]_n(X)⁺ {n=2, X=SO₄⁻, bpy=2, 2'-bipyridine}, 在(styrene/water)两相中催化乙烯聚合,当加入过量的苯乙烯时,反应 8h 后产率为 62%,且在 pH=8 时产率最高, PDI 为 1.80^[29],其催化活性与[RuCl₂(P-Cymene)-PPh₂(Vyclohexyl)]的活性差不多(yield: 64%, Ru/Styrene=1/800, 85℃, 16h)^[30]。

3 过渡金属热稳定化

后过渡金属催化剂在进行烯烃聚合时,能够产生令人感兴趣的新的支链布局结构,并且对极性单体具有很好的容忍性,最近引起了人们的极大兴趣。虽然这些催化剂具有很好的特性,一个明显缺陷是它们对温度高度敏感。当温度分别高于 50℃ 和 70℃ 时, Pd-二亚胺^[31] 和 Ni-二亚胺催化剂^[32] 便会迅速分解,由 Ni 催化剂催化乙烯聚合得到的 PE 分子量也会随温度的升高而迅速降低。这主要是因为随着温度的升高,芳香基团可以从垂直取向的位置自由旋转,导致缔合链转移和向单体链转移数增加,其结果是分子量的降低。而且随着芳香基团旋转到配位平面后,其邻位的取代基便会靠近金属活性中心,便会有机会与取代基上的 C-H 键反应而形成金属环,而这也是这类催化剂活性降低的潜在因素。由于典型的气相烯烃聚合都是在 80℃~100℃ 的高温下进行的,因此这些缺点阻止了后过渡金属的商业化^[33]。

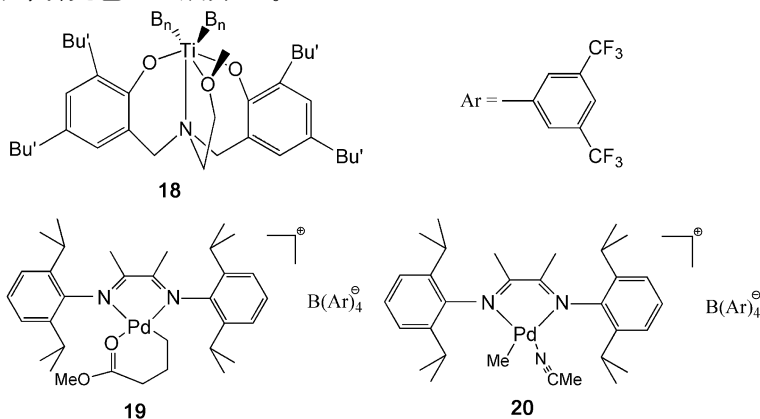
Camacho 等利用 2,6-二溴-4-甲基苯胺、4-甲醛基苯硼酸和二氢萘醌为主要原料经闭环反应合成了环芳香烃催化剂 **16**,用它催化乙烯聚合时,当聚合温度为 70℃ 时,15min 内聚合活性没有降低。当聚合温度为 70~90℃ 时,前 10min 内聚合活性没有降低。这表明仅仅在较高的聚合温度下在较长的反应时间内催



化剂才开始分解。这主要是因为这种催化剂的环状结构限制了苯胺邻位取代基的旋转,从而有效阻止了其在高温下的分解。另外,除了高活性和热稳定性,用这种催化剂所制得的聚乙烯的分子量 M_w 也不随聚合温度的升高而降低。甚至在 90°C 的聚合温度下,聚乙烯的分子量仍能保持在 3.0×10^5 左右^[34,35]。Guan 等以 2,6-二异丙基苯胺为基本原料合成了催化剂 **17**。由于用 P 取代了二亚胺配体一侧的 N,从而增加了与活性金属中心的成键能力,以用来改善催化剂的热稳定性。单环和双环骨架的引入用来提高 P/N 配体的刚性,结果提高了和金属中心的螯合作用。研究表明,用它催化乙烯聚合时表现出了很高的热稳定性,在 70°C 下聚合 7h 后仍具有活性,而相应的 α -二亚胺 Ni 催化剂通常在 0.5h 就分解了。然而 **17c** 与 **17a**、**17b** 相比,**17c** 具有更高的活性,这可能是由于 **17c** 与 **17a**、**17b** 间的电子结构不同,因为叔丁基比苯基具有更强的供电能力^[36]。

4 烯炔配位活性聚合

Szwarc 于 1956 年,根据苯乙烯聚合实验结果,首次提出了阴离子型无终止、无链转移活性聚合的概念,引起了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、接枝和星型聚合物。由于活性聚合法在控制高聚物一次结构上的优势,其它活性聚合如阳离子、自由基、开环及配位活性聚合等研究也迅速展开^[37]。



通过活性聚合技术能够合成具有预期分子量、分子量分布很窄的聚合物以及嵌段共聚物。Tshuva 等以 **18** 作催化剂,在 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 活化下来催化己烯聚合。在室温下,其催化活性为 $20 \sim 35 \text{ g}/(\text{mmol} \cdot \text{cat} \cdot \text{h})$,在反应 3h 后此催化剂仍具有活性,所得聚己烯的分子量 M_w 为 445000,多分散系数 PDI 为 1.12^[38]。而已烯和辛烯嵌段共聚物的分子量 $M_n = 11600$, PDI = 1.2。Gottfried 等以催化剂 **19** 和 **20** 在 5°C 的氯苯溶剂中催化乙烯活性聚合,得到了高度支化的无定形聚乙烯。反应 15h,分子量 M_n 随着反应时间的增加而线性增加, PDI 保持在 1.1 以下,催化剂 **19** 得到的聚合物是以酯基封端的,催化剂 **20** 得到的是以饱和烃进行封端的^[39]。Kotohiro 等以 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 和 AlEt_3 作助催化剂用 $\text{Cp}^* \text{TiMe}_2(\text{O}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ 在 -30°C 下催化乙烯聚合,显示了很高的催化活性,聚合反应以活性聚合的方式进行,所得的聚己烯的分子量 $M_n = 1.87 \times 10^6$, PDI = 1.27。^[40]

烯炔活性聚合在制备精确控制聚合物结构方面(末端含有某种官能团的聚合物及嵌段共聚物)是非

常重要的,所有这些聚合物预计都具有新的物理性质和用途^[41]。原子转移自由基聚合(ATRP)和稳态自由基聚合(SFRP)是两个获得烯烃活性自由基聚合(LRP)的方法。任何获得活性自由基聚合的方法都必须通过控制潜伏物质(例如控制双分子自由基终止)的平衡来控制自由基的浓度以抑制聚合物的链增长。对于 ATRP 反应,作为潜伏物种一般是由通过聚合物自由基可逆反应得到的氯化物和金属氯化物(M-X)所组成。在 SFRP 反应中,一种稳定的有机或金属中心自由基(A•)和增长的聚合物自由基(P•)之间的可逆反应可制得化合物(A-P)。这两种方法是互补的,因为它们的潜伏物质在控制自由基浓度时有不同的动力学和热力学标准。ATRP 由于在应用上方便简单从而得到了迅速发展,Lu 等以[C(CH₃)₂-(CH₃O)(CH₂)(CN(CH₃)C)]₂N₂(V⁷⁰)和四咪基卟啉钴(TMP)Co 来催化丙烯酸甲酯活性聚合。当(TMP)Co^{II} 浓度一定时,聚合速率随着 V⁷⁰ 浓度的增加而增加,而 PDI 和 M_n 却没有明显增加,聚合物分子量 M_n 随转化率的增加线性增加,PDI 范围为 1.04~1.11,和理论值非常接近,M_n 范围为 9.9×10⁴~1.2×10⁵。当丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯共聚时,分子量 M_n 也随转化率的增加而线性增加,PDI 为 1.07^[42]。

5 总结与展望

综上所述,上世纪 90 年代以来,过渡金属特别是后过渡金属催化剂成为烯烃聚合催化的研究热点。从研究的方面看,人们正逐渐从基础性的理论研究转向应用研究。从原来的有机、无机相作载体到最近的催化剂自固载,从原来的有机相聚合开展了最近的水相聚合,如何从催化剂的结构设计入手来提高其热稳定性,以及活性聚合的发展为制备窄分子量分布的聚烯烃提供了方法,所有这些都有利于过渡金属催化剂向商业化推广。

我们可以看到,过渡金属催化烯烃聚合是一个前景广阔的研究领域,许多基础和应用的课题亟待深入研究。对于目前大部分催化剂的合成还是沿用了 Brookhart 的基本框架,如何制备新的催化配体仍然是今后的一个研究方向。过渡金属催化剂结构各异,性能不同,究竟具备怎样的结构才能促使烯烃的高活性聚合,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? 还有,目前烯烃水相聚合活性较低,如何从结构上制备高活性的催化剂来进行烯烃水相聚合? 所有这些都向化学催化工作者提出了巨大挑战。对于其中聚合反应领域的研究将有赖于胶体化学、聚合物科学、配位化学以及催化化学的融合和协同发展。

参考文献:

- [1] Makio H, Kashiwa N, Fujita T. *Adv Synth Catal*, 2002, 344: 477~493.
- [2] Johnson L M, Kilian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6414~6415.
- [3] Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(3): 534~540.
- [4] Imanishi Y, Naga N. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1147~1198.
- [5] Gibson V C, Spitzmesser S K. *Chem Rev*, 2003, 103: 283~315.
- [6] Steven D I, Johnson L K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1169~1203.
- [7] Jenkins J C, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5827~5842.
- [8] Hicks F A, Jenkins J C, Brookhart M. *Organometallics*, 2003, 22: 3533~3545.
- [9] Wang C, Friedrich S, Younkin T R, et al. *Organometallics*, 1998, 17: 3149~3151.
- [10] Zuideveld M A, Wehrmann P, Rohr C. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 869~873.
- [11] Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 267~268.
- [12] Schmid M, Eberhardt R, Klinga M. *Organometallics*, 2001, 20: 2321~2330.
- [13] Cherian A E, Lobkovsky E B, Coates G W. *Chem Comm*, 2003: 2566~2567.
- [14] 黄葆同,陈伟.茂金属催化剂及其烯烃聚合物.北京:化学工业出版社.2000,93~94.
- [15] 沈昊宇,王昕,金国新.无机化学学报,2003,19(9):913~919.
- [16] Zhang D, Jin G X, Hu N H. *Eur J Inorg Chem*, 2003: 1570~1576.
- [17] Zhang D, Jin G X. *Appl Catal A*, 2004, 262: 85~91.
- [18] Jin G X, Zhang D. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 1018~1024.
- [19] Kaul F A R, Puchta G T, Schneider H. *Organometallics*, 2002, 21: 74~82.

- [20] Alt H G · J Chem Soc Dalton Tran, 1999; 1703~1709.
- [21] Tang G R, Jin G X, Weng L H · J Organomet Chem, 2004, 689; 678-684.
- [22] Kim I, Han B H, Ha C S · Macromolecules, 2003, 36(18); 6689~6691.
- [23] 陈立谊, 杨海健, 孙文华 · 化学进展, 2003, 15(5); 401~408.
- [24] Mecking S · Angew Chem Int Ed, 2002, 41; 544~561.
- [25] Held A, Bauers F M, Mecking S · Chem Comm, 2000; 301~302.
- [26] Younkin T R, Connor E F, Henderson J I · Science, 2000; 460~462.
- [27] Bauers F M, Mecking S · Macromolecules, 2001, 34; 1165~1171.
- [28] Held A, Kolb L, Zuideveld M A · Macromolecules, 2002, 35; 3342~3347.
- [29] Ogo S, Uehara K, Abura T, Watanabe Y · Organometallics, 2004, 23; 3047~3052.
- [30] Simal F, Démonceau A, Noels A F · Angew Chem Int Ed, 1999, 38; 538~540.
- [31] Tempel D J, Johnson L K, Huff R L · J Am Chem Soc, 2000, 122; 6686~6670.
- [32] Gates D P, Svejda S A, Onate E · Macromolecules, 2000, 33; 2321~2334.
- [33] Xie T, McAuley K B, Hsu J C C, Bacon D W · Ind Eng Chem Res, 1994, 33; 449~479.
- [34] Camacho D H, Salo E V, Ziller J W · Angew Chem Int Ed, 2004, 43; 1821~1825.
- [35] Camacho D H, Salo E V, Guan Z B · Org Lett, 2004, 6(6); 865~868.
- [36] Guan Z B, Marshall W J · Organometallics, 2002, 21; 3580~3586.
- [37] 邹军锋, 马志, 胡友良 · 高分子通报, 2003; 25~31.
- [38] Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z · Chem Comm, 2001; 2120~2121.
- [39] Gottfried A C, Brookhart M · Macromolecules, 2001, 34; 1140~1142.
- [40] Nomura K, Fudo A · J Mol Catal A: Chem, 2004, 209; 9~17.
- [41] Mitani M, Nakano T, Fujita T · Angew Chem Int Ed, 2003; 2396~2403.
- [42] Lu Zhi, Fryd M, Wayland B B · Macromolecules, 2004, 37; 2686~2687.

Advances on Transition Metal Catalysts for Olefin Polymerization

HUANG Zeng-fang, ZHANG Ling, WU Qing

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

Abstract: Transition metal catalysts have high catalytic activity and molecular tailoring properties in the field of olefin polymerization. Design and assembly of olefin polymers can be obtained at molecular level by tailoring the microstructure of these catalysts and controlling the polymerization environment such as temperature or pressure. New polymers with novel properties could be obtained, so these catalysts have been attracted much attention in recent years. In the present review, the recent synthesis and support of these catalysts, as well as aqueous and living polymerization are reported.

Key words: Transition metal catalysts; Olefin polymerization; Aqueous polymerization; Living polymerization