

单中心催化剂用于长链 α -烯烃配位聚合研究进展

陈商涛, 毛 静, 陈 曦, 义建军

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 合成树脂重点实验室, 北京 100195)

摘要: 聚烯烃催化剂技术是聚烯烃工业蓬勃发展的关键, 开发对长链 α -烯烃聚合具有高活性和高选择性的配位聚合催化剂是聚烯烃催化剂的发展方向, 这类催化剂决定了聚烯烃材料可开发的广度和深度。本文综述了近年来长链 α -烯烃(1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等)配位聚合单中心催化剂的研究进展, 重点介绍了以第四族过渡金属为中心的非茂金属催化剂, 对配体和催化剂的结构特征、聚合性能以及聚合物的相对分子量、分子量分布和规整度作了详细的描述, 并讨论了助催化剂种类、温度和溶剂等反应条件对聚合过程的影响。

关键词: α -烯烃; 配位聚合; 非茂金属催化剂; 1-己烯; 1-辛烯

聚烯烃是一种价廉物美的合成树脂, 广泛应用于日常生活和国民经济的各个领域。催化剂技术的进步是聚烯烃工业蓬勃发展的关键。齐格勒-纳塔催化剂虽然可以高效催化乙烯和丙烯聚合得到高分子聚合物, 但是在聚合反应中存在两大缺点: 一是聚合物中共聚单体分布不均匀; 二是对长链 α -烯烃以及大位阻取代烯烃的均聚和共聚能力很差。单中心催化剂的出现弥补了齐格勒-纳塔催化剂的缺点。20 世纪 90 年代初, Dow 化学公司开发了限定几何构型催化剂(CGC, 如图 1A 所示)^[1], 它对长链 α -烯烃具有优异的共聚性能。Dow 公司利用该催化剂开发了一系列热塑性弹性体。这类材料为乙烯与辛烯或己烯的共聚物, 具有优异的抗冲击性能、良好的低温性能、优良的耐老化性能, 可用于改性增韧烯烃和尼龙, 在汽车工业、电线电缆、医疗器械以及文体用品等领域得到了广泛应用。随着聚烯烃弹性体的成功开发和广泛应用, Dow 化学进一步加强了高性能聚烯烃共聚物的研究。他们克服了传统活性配位聚合反应中催化剂利用效率低的缺点, 利用链穿梭聚合制备了具有不同软段和硬段的聚烯烃多嵌段共聚物(如图 1B 所示)^[2], 软段由 1-辛烯的均聚链段或含少量乙烯的共聚链段组成, 硬段由乙烯的均聚链段或含少量辛烯链段组成, 这种多嵌段共聚物综合了无规烯烃共聚物弹性体和结晶性聚烯烃均聚物的优点, 耐热性好, 加工性能优异, 在管材、型材挤出产品、日常消费品和汽车部件等应用领域具有十分广阔的发展空间。开发弹性体和多嵌段共聚物所用的单中心催化剂对长链 α -烯烃的聚合具有很高的催化活性。这类催化剂的成功开发拓宽了聚烯烃材料的研发领域, 深入总结这类催化剂的结构特征和催化性能对于新型聚烯烃催化剂开发具有十分重要的意义。本文仅对长链 α -烯烃聚合具有高催化性能的单中心非茂金属催化剂进行介绍。

1 高等规聚长链 α -烯烃催化剂(等规度大于 80%, 如图 2 所示)

聚 α -烯烃的立构规整性影响聚集态结构中大分子堆砌的紧密程度, 进而影响到结晶度、密度、熔点、溶解性能、机械强度、可加工性等一系列宏观性能。立构规整性不同, 聚合物的物理性能不同。以聚丙烯为例, 无规聚丙烯熔点比较低, 易溶于烃类溶剂, 强度差, 用途有限; 而等规聚丙烯熔点很高, 耐溶剂、比强度大, 结晶度高, 广泛用于塑料和合成纤维。等规聚 α -烯烃的熔点随取代基增大而显著提高, 如全同聚丙烯熔点为 170℃ 左右, 聚 4-甲基-1-戊烯熔点为 250℃ 左右, 因而等规聚 α -烯烃材料可用于耐热环境中。聚长链 α -烯烃也是高端合成润滑油的重要来源之一。开发这类规整度可调能够制备长链聚 α -烯烃的催化剂可以获得结构新颖的聚烯烃, 从而拓展聚烯烃材料的应用领域。

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(2008B-3301-03);

作者简介: 陈商涛(1978—), 男, 高级工程师, 研究方向为烯烃聚合反应催化剂;

* **通讯联系人:** E-mail: yijianjun@petrochina.com.cn.

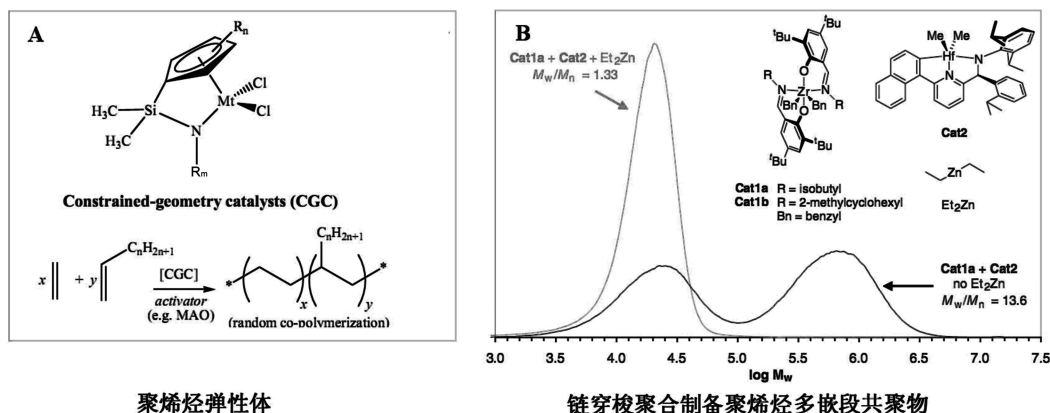


图1 Dow 化学公司高性能单中心催化剂及聚烯烃产品

Figure 1 High performance single site catalysts and polyolefin materials by Dow Chemicals

Schaverien^[3]报道了含[O, O]联萘二酚配体结构的锆金属催化剂 **1** 和 **2**。在甲基铝氧烷(MAO)活化作用下, 催化剂 **1** 和 **2** 催化 1-己烯聚合得到高分子量、窄分布和等规度高于 90% 的聚己烯。其中催化剂 **2** 催化 1-己烯聚合得到分子量为 67.4 万, 分子量分布为 2.23 的聚合物。催化剂晶体结构中两个萘环不在同一平面上, 成扭曲结构。催化剂 **1** 得到的聚己烯的碳谱结构与乙基桥茚锆/MAO 催化体系得到的等规聚己烯结构相似。

Tshuva^[4]报道了八面体构型的锆金属催化剂 **3**, 配体由乙二胺基桥连的苯酚组成。两个氧原子处于反式位置, 氮原子处于顺式位置, C-Zr-C 夹角为 110.5 度。在 $B(C_6F_5)_3$ 的活化作用下, 催化 1-己烯聚合活性为 $1.8 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 分子量为 1.2 万, 分子量分布为 1.15, 具有活性聚合的特征。聚合物的核磁谱图上没有观察到 $\beta\text{-H}$ 消除反应产生的末端双键, 聚合物等规度大于 95%。催化 1-辛烯聚合时同样得到高等规度聚合物。催化剂 **3** 是首次发现在室温下以高活性聚合得到高等规聚己烯和聚辛烯的非茂单中心催化剂。

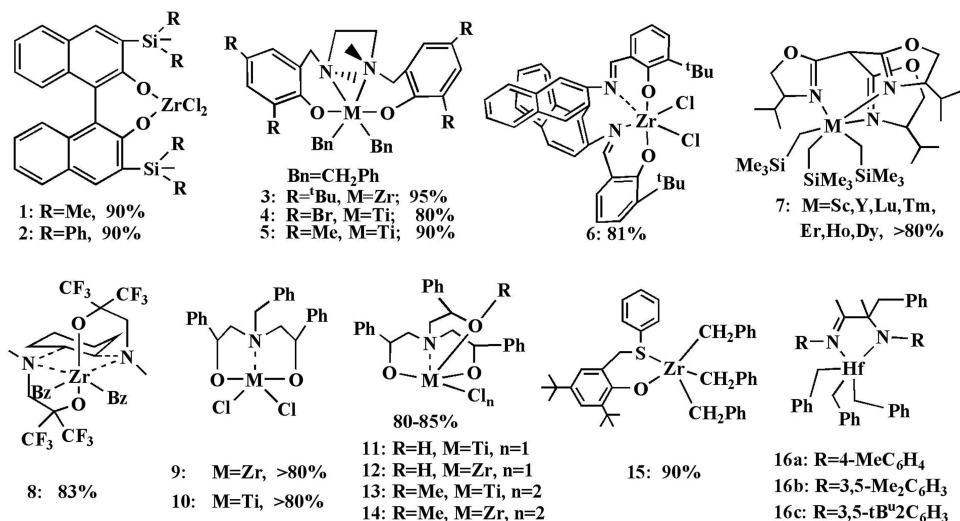
Kol^[5]报道了钛催化剂 **4** 催化纯 1-己烯聚合 75min 即可得到分子量为 175 万, 分子量分布为 1.2 的聚合物; 聚合继续进行到 18h, 聚合物的分子量达到 400 万, 分子量分布为 2.9。分子量分布的加宽可能是由于聚合体系的粘度太高的原因, 聚合物的等规度为 80%。将酚上取代基改成位阻更大的甲基时, 催化剂 **5** 催化 1-己烯聚合 90min, 得到的聚合物分子量为 2.6 万, 分子量分布为 1.36, 等规度为 90%, 活性为 $3 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

Lamberti 等^[6]报道了桥连手性水杨醛亚胺锆金属配合物 **6**。20℃时, 在 $Al^iBu_3/[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ 活化作用下, 催化 1-己烯聚合 5h 得到分子量为 43 万, 分子量分布为 2.1, 等规度为 81% 的聚合物, 聚合活性为 $5.7 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

Gade 研究小组^[7,8]报道了一系列钽系配合物 **7**, 可以有效催化 1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯等长链烯烃聚合得到窄分布, 分子量大于 10 万, 等规度大于 80% 的聚合物, 聚合活性最高可达 $3.6 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。其中, 当金属为钽原子时, 在 2 摩尔的 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 活化条件下催化剂 **7** 在 -30℃ 时呈现活性聚合特征, 活性仍然高达 $2.03 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。所得聚合物分子量为 75 万, 分子量分布为 1.18, 等规度为 90%。

Kirillov^[9]报道了手性含[N, N, O, O]配体的锆配合物 **8**, 在 $B(C_6F_5)_3$ 的活化作用下, 25℃ 催化 1-己烯聚合 60 分钟活性为 $6.3 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物分子量为 4.1 万, 分子量分布为 1.76, 等规度为 83%。

Sundararajan^[10]报道了[O, N, O]结构的五配位锆(**9**)/钛(**10**)催化剂, 在 -10℃ 催化 1-己烯和 1-辛烯聚合得到分子量大于 2 万, 等规度大于 80%, 分子量分布介于 1.1~1.9 的窄分布聚合物。锆催化剂 **9**

图 2 高等规聚长链 α 烯烃配位聚合催化剂(百分数表示聚合物等规度)Figure 2 Catalysts for homopolymerization of long chain α olefin with high tacticity

随着聚合温度的升高,催化 1-己烯和 1-辛烯聚合得到聚合物的等规度有所下降,当温度上升到 50℃ 时,聚合物的等规度仍然大于 50%。钛催化剂 **10** 随着温度的升高,催化 1-己烯聚合得到的聚合物等规度几乎没有变化。

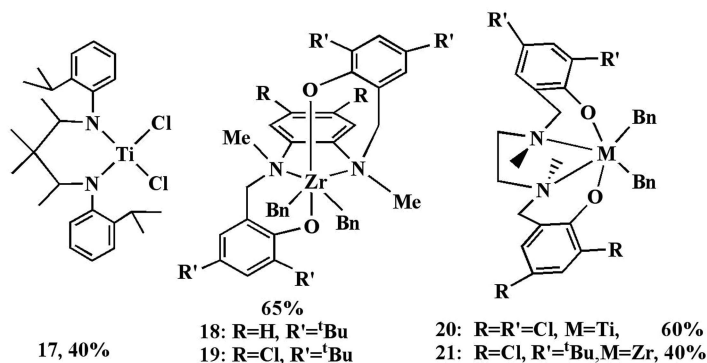
Sudhakar^[11]报道了含[N, O, O, O]结构的钛和锆金属催化剂 **11—14**,催化 1-己烯聚合活性大于 $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,聚合物分子量分布在 1.0~9.0 之间,分子量从几千到几十万。C₃ 对称结构的钛催化剂 **11** 催化 1-己烯聚合得到窄分布(1.3),分子量为 4.65 万的聚合物;Cs 对称的钛催化剂 **11** 催化 1-己烯聚合得到分子量为 61.7 万,分子量分布为 1.3 的聚合物。锆催化剂 **12** 具有类似聚合规律。而 C₂ 对称的锆催化剂 **14** 催化 1-己烯聚合得到分子量更高,分布更窄的聚己烯,趋近于活性聚合。

Lian 等^[12]报道了含[S, O]结构的锆金属催化剂 **15**,在 B(C₆F₅)₃ 的活化作用下催化 1-己烯聚合得到分子量大于 5 万,分子量分布大于 5,等规度大于 90% 的高分子量聚己烯;而改用 Al(C₆F₅)₃ 为助催化剂时,得到的聚合物为无规结构。

Tsurugi 等^[13]通过四苄基钛/锆与 α -二亚胺配体之间的反应制备了一系列对 1-己烯具有聚合活性的化合物 **16**。实验结果发现,在配合物制备过程中,发生了烷基迁移反应,得到单烷基化,双烷基化金属化合物。在 B(C₆F₅)₃ 或 [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] 活化作用下, -20℃ 下催化 1-己烯聚合得到高分子量,窄分布的聚合物,等规度大于 80%。催化剂 **16c** 在室温下催化乙烯基环己烷聚合得到等规度大于 95% 熔点为 347℃ 的聚合物。

2 低、中等规聚长链 α 烯烃催化剂(等规度 30%~80%,如图 3 所示)

Mair^[14]报道了含[N, N]配体的钛金属催化剂 **17**,在 MAO 的活化作用下,可以催化 1-己烯聚合得到分子量超过 1 万,分子量分布为 2.0 左右的聚己烯。聚合活性达到 $2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,聚合物的等规度大于 40%。配合物 **17** 的晶体结构显示 Cl-Ti-Cl 夹角为 108.1 度。Gendler 报道^[15]了配体为邻苯二胺桥连两个苯酚基锆催化剂。含有两个叔丁基的 **18** 和 **19** 催化活性很低,约为 $1.0 \sim 5.6 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,制备的聚合物等规度约为 65%。Kol^[5]报道了乙二胺桥连苯酚为配体的钛和锆金属催化剂。钛催化剂 **20** 在 B(C₆F₅)₃ 的活化作用,活性为 $2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,在引发阶段具有活性聚合特征,得到超高分子量聚己烯。在聚合进行到 40min 时,分子量已经达到 55 万,分子量分布为 1.2;聚合进行到 19h,分子量达到 190 万,分子量分布加宽到 2.0,聚合物的等规度约为 60%。含不对称配体的锆金属催化剂 **21**^[16],在 B(C₆F₅)₃ 的活化作用下,聚合活性为 $1.3 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,聚合物分子量为 4.7 万,

图3 低、中等规聚长链 α 烯烃配位聚合催化剂Figure 3 Catalysts for homopolymerization of long chain α olefin with low or medium tacticity

分子量分布为 1.6, 聚合物的等规度在 40% 左右。

3 无规聚长链 α 烯烃催化剂(等规度小于 30%, 如图 4 所示)

Schaverien^[3]报道了硫原子桥联, 含[O, O]联苯二酚配体结构的钛金属催化剂 **22**—**23**, 在 MAO 的活化作用下, 催化 1-己烯聚合得到无规聚己烯(**22**: 分子量为 7800, 分布为 1.78; **23**: 分子量为 19000, 分布为 1.71)。

Jeon 等^[17]报道了桥连苯胺取代[N, N]结构的锆金属催化剂 **24**, 在 $B(C_6F_5)_3$ 助催化剂的作用下, 在 0℃ 时催化剂 1-己烯聚合为活性聚合, 得到分子量超过 11 万的聚己烯。通过顺序加入 1-己烯和 1-辛烯可以得到分子量为 11 万的聚己烯-聚辛烯嵌段共聚物。

Tsurugi 等^[13]通过四苄基钛/锆与 α -二亚胺配体之间的反应制备了一系列对 1-己烯具有聚合活性的化合物(**25**—**26**)。在 $B(C_6F_5)_3$ 或 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 活化作用下, 催化 1-己烯聚合得到高分子量, 窄分布的聚合物。

Scollard 等^[18,19]报道了含丙二胺取代[N, N]结构的四配位钛催化剂 **27**, 室温下 $B(C_6F_5)_3$ 催化 1-己烯, 1-辛烯, 1-癸烯为活性聚合, 得到无规高分子量窄分布的聚合物, 活性聚合特征在室温下可持续几个小时而无链终止和链转移反应。聚合活性为 $0.3 \sim 8 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。晶体结构显示, **27a** 中 Cl—Ti—Cl 夹角为 107.8°, **27d** 中 C—Ti—C 夹角为 102.7°。以 MAO 为助催化剂时, **27c** 催化 1-己烯在 69℃ 聚合活性高达 $3.5 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物分子量为 8.1 万, 分子量分布为 1.73。

Schrock 报道^[20]了一系列含[N, O, N]单配体的钛(**28a**)、锆(**28b**)和铪(**28c**)金属催化剂, 该类五配位催化剂具有两种主要的立体结构, 面式结构(fac)和经式结构(mer)。催化剂 **28a** 和催化剂 **28b** 的晶体结构中, C—Ti—C 夹角为 96°, C—Zr—C 夹角为 99.2°。固体状态下, 催化剂 **28a** 和 **28b** 为扭曲的 mer 结构, 而在溶液状态下, 均以 fac 结构存在, 叔丁基和甲基均一化, 在核磁谱图上只体现为一个峰, 说明 fac 结构和 mer 结构之间存在不断的相互转换, 而且这种转换所需的能垒很小。**28b** 和 **28c** 在 $\{(PhNHMe_2)\}[B(C_6F_5)_4]$ 的活化作用下 0℃ 时在氯苯中催化 1-己烯聚合为活性聚合, 聚合物的分子量依赖于己烯的投料。钛催化剂 **28a** 在同样条件下对 1-己烯聚合没有催化活性。

Aizenberg^[21]报道了一系列以氧和硫原子桥连胺为配体, 以锆和铪金属为中心的配合物 **29** 和 **30**, 其中 **29a** 和 **30a** 中 C—Zr—C 夹角分别为 100 和 101.4°, **29a** 为 fac 结构, 而 **30a** 为 mer 结构。催化剂 **29a**—**29c**, **30a** 和 **30c** 在 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 的活化作用下可以有效催化 1-己烯聚合得到分子量在 2 万~4 万之间, 分子量分布小于 2.0 的聚己烯。

Schrock 和 McConville^[22]报道了含[N, N, N]结构的五配位锆金属催化剂 **31**。R 为甲基时, **31b** 的晶体结构显示, 三个氮原子在一个平面, 即为 fac 结构。与金属锆相连的甲基的夹角 C—Zr—C 为 103.2°。在氯苯中加入 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_3]$ 活化, 在 0℃, 催化 1-己烯聚合得到分子量大于 1 万, 分子量分布在 1.3 左右的聚己烯。在相同聚合条件下, 当 R 为氢原子时, 得到的聚合物分子量要比 R 为甲基时得到的聚合

物分子量低,说明 R 为氢时, β -H 消除反应要多一些。

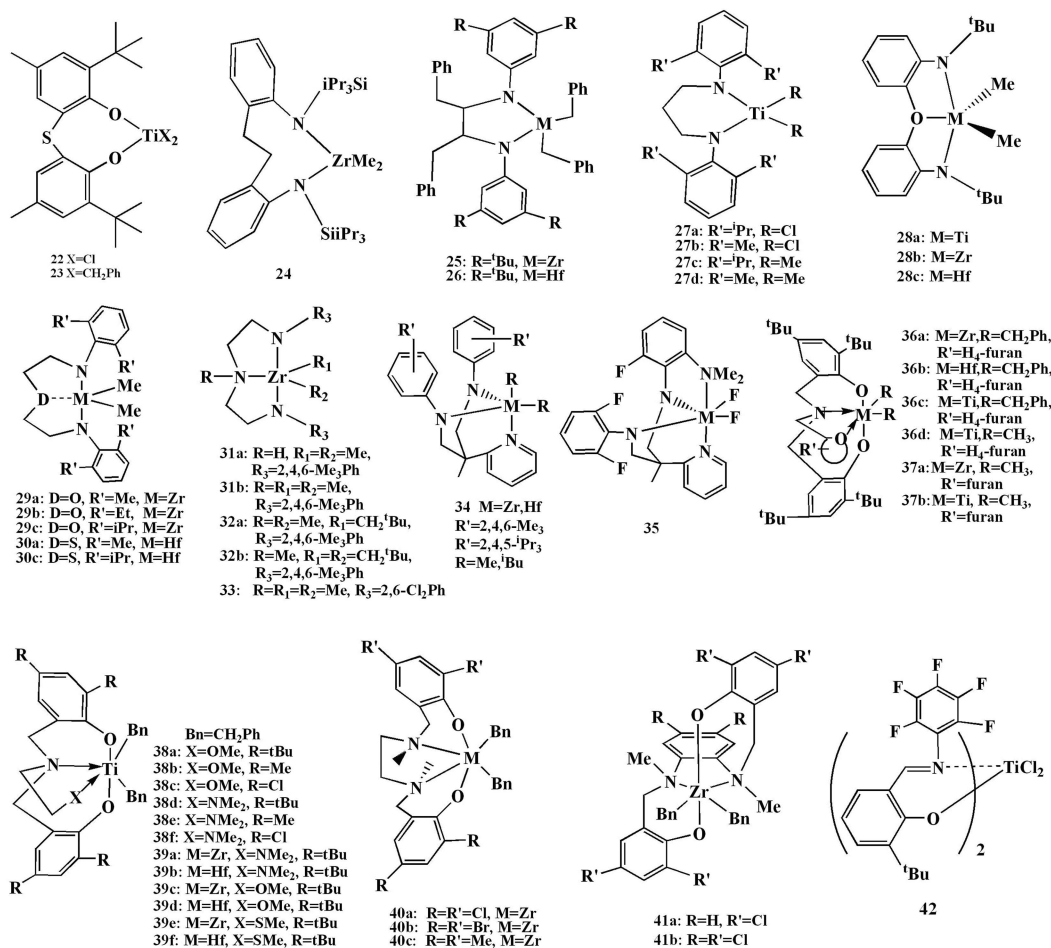


图 4 无规聚长链 α -烯烃配位聚合催化剂

Figure 4 Catalysts for homopolymerization of long chain α -olefin with poor tacticity

Schrodi 等^[23]报道了催化剂 **32a** 和 **32b**, C-Zr-C 夹角分别为 101.3 和 105.8°, 相比于只有一个新戊基的催化剂 **32a**, 催化剂 **32b** 中两个新戊基由于位阻比较大, 因此与金属中心形成的夹角要大。催化剂 **32a** 以两种异构体形式存在。催化剂 **32b** 为扭曲的三角双锥经式(mer)结构。当催化剂 **32a** 和催化剂 **32b** 与 [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₃] 和 [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] 作用时, 会发生碳-氢活化反应, 即锆金属 δ 位置上的碳原子与锆金属形成了化学键, 形成了新的活性物种, 可以有效催化 1-己烯聚合。

Schrock^[24]报道了含 [N, N, N] 结构的单配体锆金属催化剂 **33**, 氮上取代基为 2, 6-二氯苯, 通过在苯胺邻位引入卤素基团, 可以消除因 C-H 活化反应而失去活性的反应。该催化剂在 [PhNHMe₂H][B(C₆F₅)₃] 的活化作用下, 催化 1-己烯聚合为活性聚合, 分子量大小依赖于 1-己烯的初始浓度。随着 1-己烯初始投料由催化剂投料的 100 倍增加到 600 倍, 聚合物的分子量由 2.46 万增加到 7.96 万。

Schrock^[25, 26]报道了含 [N, N, N] 结构的单配体锆和铪金属催化剂 **34** 和 **35**, 考察了烷基化试剂(甲基化, 异丁基化)对阳离子活性中心稳定性和催化 1-己烯聚合的影响。2, 6-位的氯原子和氟原子以及二甲胺基在活化过程中与金属中心存在相互作用, 或卤素原子迁移与金属中心形成共价键。邻位卤素子的引入不仅破坏了其催化 1-己烯的活性聚合特征, 加剧了 β -H 消除反应, 而且催化活性大大下降。

Groysman 等^[27]报道了含 [N, O, O, O] 的苯酚和四氢呋喃结构的配体, 与第四族金属钛、锆和铪金属形成的单配体六配位八面体结构的化合物 **36**。锆催化剂 **36a** 和钛催化剂 **36c** 中 R 基团与金属中心形成的夹角分别为 101.4 和 109.7°。在 B(C₆F₅)₃ 的活化作用下, 锆 **36a** 和铪催化剂 **36b** 对 1-己烯聚合具有很高的活性。钛催化剂 **36c** 活性低, 但是在室温催化纯 1-己烯聚合具有活性聚合特征。在 1-己烯浓度很

稀的情况下, 钛催化剂 **36d** (甲基化) 催化 1-己烯活性聚合特征能维持 6 天, 得到分子量为 81.6 万, 分子量分布为 1.09 的高分子量聚己烯。通过顺序加入 1-己烯和 1-辛烯, 钛催化剂 **36a** 催化得到聚己烯-*b*-聚辛烯嵌段共聚物。

Kol 等^[28] 比较了边臂为呋喃取代基 (催化剂 **37**) 和四氢呋喃取代基 (催化剂 **36a**, **36c**) 对催化剂活性的影响。研究发现, 当金属为锆 (**37a** 和 **36a**) 时, 边臂对催化 1-己烯聚合活性没有差别, 但是聚合物的分子量差别比较大。当边臂为呋喃取代基时, 催化剂 **37a** 得到的分子量为 1.5 万~2.5 万之间; 当边臂为四氢呋喃取代基时, 催化剂 **36a** 得到的分子量为 8 万到 12 万。当金属中心为钛原子时, 在 $B(C_6F_5)_3$ 的作用下, 含有呋喃取代基的钛催化剂 **37b** 的催化活性比含四氢呋喃取代基的催化剂 **36c** 活性高 10 倍以上。催化剂 **37b** 催化 1-己烯聚合 4h 得到分子量高达 55 万的聚己烯, 分子量分布为 1.37, 在聚合的前两个小时具有活性聚合特征。将催化剂 **36c** 和 **37b** 按 7:1 混合, 催化 1-己烯聚合得到双峰分布聚己烯, 催化剂 **36c** 仍然保持活性聚合特征, 两种催化剂在聚合过程中互不干扰, 仍然保持各自的聚合特征。

Tshuva 等^[29] 报道了含氯取代苯酚的钛催化剂 **38**。边臂为二甲胺基或甲氧基。当边臂为甲氧基时, 苯酚上取代基的性质对催化活性影响很小, 活性维持在同一数量级, 大小为 $1.5 \sim 4.4 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。催化剂 **38a** 为八面体构型结构, 酚氧原子处于反式位置, C-Ti-C 夹角为 92.3° 。在 $B(C_6F_5)_3$ 的活化作用下, 室温催化 1-己烯聚合, 分子量随时间线性增长, 活性聚合特征可以保持长达 31h, 聚合活性为 $20 \sim 35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物分子量高达 44.5 万, 分子量分布为 1.12。该催化剂在 40°C 时仍然保持活性聚合特征。室温下聚合通过顺序加入 1-己烯和 1-辛烯, 可以得到无规嵌段共聚物。随着酚氧基邻位位阻的减小 **38a**~**38c**, $^i\text{Bu} > \text{Me} > \text{Cl}$, 催化剂逐渐失去活性聚合的特征。当边臂为二甲胺基时, 苯酚环上取代基的电子效应和立体效应对催化活性影响很大。随着酚氧基邻位取代基位阻的降低, 催化剂活性增加, 其顺序为 **38d** (^iBu , $3 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) < **38e** (Me , $1.4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) < **38f** (Cl , $8 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。催化剂 **38f** 在 20°C , 1h 内催化 1-己烯聚合得到分子量大于 400 万的聚合物, 分子量分布为 2.0 左右。该超高分子量无规聚合物在室温具有弹性特征^[30]。

Kol 研究小组^[31] 还报道了具有不同边臂结构、八面体构型的锆和铪金属催化剂 **39**。所有催化剂对 1-己烯聚合具有很高的催化活性, 得到高分子量的聚己烯。边臂结构的性质对催化活性的影响很大。锆催化活性大小顺序为 $\text{OMe}(\textbf{39c}) > \text{NMe}_2(\textbf{39a}) > \text{SMe}(\textbf{39e})$ ($5:2:1$)。当边臂为二甲胺基时, 催化剂 **39a** 中锆原子与边臂中的氮原子的距离为 (Zr-N) $2.59\text{\AA}$, C-Zr-C 夹角为 93.7° , 催化活性为 $2.1 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物的分子量为 3.5 万, 分子量分布为 3.5。当边臂为甲氧基时, 由于氧的电负性更强, 原子半径更小, 因此催化剂 **39c** 中氧与金属锆之间的距离 (Zr-O) 更短, 为 $2.45\text{\AA}$, 键更强, C-Zr-C 夹角为 106.4° 。夹角更宽可能更有利于 1-己烯单体的插入, 催化 1-己烯聚合活性更高, 活性为 $5 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物的分子量为 8 万, 分子量分布为 3.0。通过稀释聚合单体, 得到分子量高达 16 万, 分子量分布为 1.4 的聚合物。当边臂为甲硫基时, 硫与金属锆之间的距离 (Zr-S) 为 $2.86\text{\AA}$, 夹角为 94.9° , **39e** 催化 1-己烯聚合活性为 $9.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物的分子量为 19.5 万, 分子量分布为 2.0。铪金属催化剂中铪原子与边臂中杂原子的距离分别为 (Hf-O, $2.45\text{\AA}$; Hf-N, $2.56\text{\AA}$; Hf-S, $2.84\text{\AA}$), 催化活性大小顺序为 $\text{SMe}(\textbf{39f}) > \text{OMe}(\textbf{39d}) > \text{NMe}_2(\textbf{39b})$ ($3.5:1.5:0.2$)^[30]。

Kol^[5] 报道了乙二胺桥连苯酚为配体的钛和锆金属催化剂。发现, 锆催化剂 **40a** 在 $B(C_6F_5)_3$ 的活化作用下, 室温下催化 1-己烯聚合活性高达 $5.4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 得到分子量为 9100, 分子量分布为 1.7 的粘稠无规聚合物。锆催化剂 **40b** 催化 1-己烯聚合活性为 $4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 得到分子量为 1.2 万, 分子量分布为 1.7 的无规聚合物。当苯酚环上为甲基取代时, 催化剂 **40c** 在 $B(C_6F_5)_3$ 的活化作用下, 催化 1-己烯聚合活性为 $3.5 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物分子量为 2.3 万, 分子量分布为 1.57, 得到的聚己烯为无规结构。Kol 报道^[15] 了配体为邻苯二胺桥连两个苯酚基锆催化剂 **41a** 和 **41b**。在 $B(C_6F_5)_3$ 的活化作用下, **41a** 和 **41b** 活性高达 $2 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 远远高于对应的乙二胺桥连催化剂 **40a**, 得到的聚合物为无规结构。

Fujita 等^[32,33] 报道了水杨醛亚胺钛催化剂 **42**, 其中氮上取代基为五氟苯, 苯酚上氧原子邻位为叔丁

基。在 25℃, $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 的活化作用下, 催化 1-己烯聚合得到高分子量无规聚己烯, 分子量为 72~95 万, 分子量分布为 1.68。催化 1-辛烯, 1-癸烯得到分子量分别为 95 万 ($M_w/M_n=1.74$) 和 82 万 ($M_w/M_n=1.75$) 的无规聚合物。实验还发现, 对长链 α 烯烃的聚合活性规律为: α 烯烃链越长, 位阻越大, 催化活性越高。对长链 α 烯烃催化活性顺序为: $1\text{-decene} > 1\text{-octene} > 1\text{-hexene}$ 。作者认为, 在三异丁基铝的作用下, 配体中一个双键发生了还原反应, 得到的饱和氮原子与金属形成了共价键, 活性物种中含有 C=N 和 C-N 混合结构。

4 用于长链 α 烯烃配位聚合催化剂的结构和性能特点

上述单中心非茂金属催化剂中, 具有活性聚合特征的有 3、7、20、24、27、28b、28c、33、36c、36d、38a; 活性高于 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的催化剂有 7、17、21、27c、38e、38f、39a、39c、39e、40a、40b。分析其结构可以发现, 对于长链 α 烯烃聚合具有高活性的催化剂结构特征趋于单配体、金属中心可烷基化基团与金属中心形成的夹角比较大、金属中心空间位阻比较小, 因而有利于长链 α 烯烃的插入和链增长。对于同一种配体骨架结构来说, 催化剂制备的聚 α 烯烃的等规度强烈依赖于金属原子周围的电子效应和立体效应。催化剂 38~40 中的配体骨架结构简单, 电子和立体效应可修饰位置多, 金属中心可多样化, 具有这类骨架结构的有机金属化合物在烯烃的催化聚合反应中具有潜在的应用价值。

5 结语

长链 α 烯烃的聚合物由于链段的弹性, 故其性能特点不同于普通的聚乙烯和聚丙烯。此外, 还可利用长链 α 烯烃与乙烯或丙烯的嵌段共聚, 制备具有极好韧性的热塑性弹性体。链穿梭聚合是近几年发展起来的一种新型配位聚合方法, 能高效地制备聚烯烃嵌段共聚物。这种方法的成功应用更使得开发可以高效催化长链 α 烯烃聚合的催化剂具有越来越重要的实际意义。因此, 开发对长链 α 烯烃聚合具有高效催化能力的聚烯烃催化剂可以获得结构新颖具有高附加值的聚烯烃材料, 从而拓展聚烯烃的应用领域。

目前, 开发对长链 α 烯烃聚合具有高催化性能的单中心非茂金属催化剂面临的最大问题是: 许多对长链 α 烯烃具有高活性高选择性的催化剂对乙烯和丙烯的聚合能力却比较低, 限制了其进一步开发高附加值聚烯烃材料的能力。要加强研发力度开发这类催化剂, 需借鉴链穿梭聚合反应中链转移剂的巧妙应用, 利用新的聚合反应方法以发挥其优点, 或者开发对二者聚合都有高效催化能力的催化体系, 避开国外聚烯烃催化剂专利封锁, 推动我国聚烯烃产业的发展。

参考文献:

- [1] Stevens J C, Timmers F J, Wilson D R, Schmidt G F, Nikias P N, Rosen R K, Knight G W, Lai S. EP 416815~A2. 1991.
- [2] Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, Kuhlman R L, Wenzel T T. Science, 2006, 312 (5774): 714~719.
- [3] Linden A, Schaverien C J, Meijboom N, Ganter C, Orpen A G. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3008~3021.
- [4] Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M. J Am Chem Soc, 2000, 122: 10706~10707.
- [5] Segal S, Goldberg I, Kol M. Organometallics, 2005, 24 (2): 200~202.
- [6] Lamberti M, Consolmagno M, Mazzeo M, Pellecchia, C. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 1866~1871.
- [7] Lukesova L, Ward B D, Bellemin-Laponnaz S, Wadeh H, Gade L H. Organometallics, 2007, 26: 4652~4657.
- [8] Ward B D, Bellemin-Laponnaz S, Gade L H. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 1668~1671.
- [9] Kirillov E, Lavanant L, Thomas C, Roisnel T, Chi Y, Carpentier J F. Chem Eur J, 2007, 13: 923~935.
- [10] Keren E, Sundararajan G. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45: 3599~3610.
- [11] Sudhakar P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45: 5470~5479.
- [12] Lian B, Beckerle K, Spaniol T P, Okuda J. Eur J Inorg Chem, 2009, 311~316.
- [13] Tsurugi H, Ohnishi R, Kaneko H, Panda T K, Mashima K. Organometallics, 2009, 28: 680~687.
- [14] Heatley F, Mair F S, Pritchard R G, Panda T K, Mashima K. J Organomet Chem, 2005, 690: 2078~2086.
- [15] Gendler S, Zelikoff A L, Kopilov J, Goldberg I, Kol M. J Am Chem Soc, 2008, 130 (7): 2144~2145.
- [16] Cohen A, Yeori A, Kopilov J, Goldberg I, Kol M. Chem Commun, 2008, 2149~2151.

- [17] Jeon Y M, Park S J, Heo J, Kim K. *Organometallics*, 1998, 17; 3161~3163.
- [18] Scollard J D, McConville D H. *J Am Chem Soc*, 1996, 118; 10008~10009.
- [19] Scollard J D, McConville D H, Payne N C, Vittal J J. *Macromolecules*, 1996, 29; 5241~5243.
- [20] Schrock R R, Baumann R, Reid S M, Goodman J T, Stumpf R, Davis W M. *Organometallics*, 1999, 18; 3649~3670.
- [21] Aizenberg M, Turculet L, Davis W M, Schattenmann F, Schrock R R. *Organometallics*, 1998, 17; 4795~4812.
- [22] Liang L C, Schrock R R, Davis W M, McConville D H. *J Am Chem Soc*, 1999, 121; 5797~5798.
- [23] Schrodi Y, Schrock R R, Bonitatebus P J. *Organometallics*, 2001, 20; 3560~3573.
- [24] Schrock R R, Bonitatebus P J, Schrodi Y. *Organometallics*, 2001, 20; 1056~1058.
- [25] Mehrkhodavandi P, Schrock R R, Pryor L L. *Organometallics*, 2003, 22; 4569~4583.
- [26] Schrock R R, Adamchuk J, Ruhland K, Lopez L P H. *Organometallics*, 2003, 22; 5079~5091.
- [27] Groysman S, Goldberg I, Kol M, Genizi E, Goldschmidt Z. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 345; 137~144.
- [28] Groysman S, Goldberg I, Kol M. *Organometallics*, 2003, 22; 3013~3015.
- [29] Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z. *Chem Commun*, 2001, 2120~2121.
- [30] Groysman S, Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z, Shuster M. *Organometallics*, 2004, 23 (22); 5291~5299.
- [31] Tshuva E Y, Groysman S, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z. *Organometallics*, 2002, 21; 662~670.
- [32] Saito J, Suzuki Y, Fujita T. *Chem Lett*, 2003, 32 (3); 236~237.
- [33] Saito J, Mitani M, Matsui S, Kashiwa N, Fujita T. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21; 1333~1336.

Advances on Single Site Catalysts for Polymerization of Long Chain α -olefins

CHEN Shang-tao, MAO Jing, CHEN Xi, YI Jian-jun *

(Key Laboratory for Synthetic Resin, Petrochemical Research Institute, Petrochina, Beijing 100195, China)

Abstract: Polyolefin catalyst technology is the key to the prosperity and advancement of polyolefins industry. Development of catalysts with high polymerization activities and selectivity for long chain α -olefins, which would determine the diversities of the polyolefin materials obtained, will be the main target in the future. This review introduced the recent progress of single site non-metallocenes based on group IVB transition metals for coordination polymerization of long chain α -olefins (1-hexene, 1-octene, 1-decene etc). The structure of the ligand, crystal configuration, stability and catalytic performance of the complex, the relative molecular weight, polydispersity and the tacticity of the polymers produced were discussed in detail. The effect of the nature of the cocatalyst, temperature and solvent on the polymerization reactions was covered as well.

Key words: α -Olefin; Coordination polymerization; Non-metallocene; 1-Hexene; 1-Octene