

·综述·

高效单茂钛和单茂稀土金属催化剂与间规聚苯乙烯

康荻¹ 文波¹ 桑成功¹ 胡泓梵² 周逸² 毛国梁¹ 母瀛³ 辛世煊^{1,2*}

(1. 东北石油大学化学化工学院 黑龙江省聚烯烃新材料重点实验室 大庆 163318;
2. 中国石油石油化工研究院 北京 102206; 3. 吉林大学化学学院 长春 130012)

摘要: 间规聚苯乙烯(syndiotactic polystyrene, SPS)是通过过渡金属配位催化苯乙烯单体聚合制备的新型工程塑料,具有独特的物理化学性质,广泛应用于多种工程技术领域。单茂钛和稀土金属络合物在SPS制备和生产中发挥主要作用。本文对单茂钛及单茂稀土金属络合物的取代基结构、活性物种阳离子金属的种类以及助催化剂等因素对苯乙烯配位聚合立体选择性、聚合活性等的影响进行了简单的梳理总结。
关键词: 茂金属; 钛茂催化剂; 稀土金属; 苯乙烯; 间规聚苯乙烯

High Efficiency Monocyclopentadienyl-Ti and Rare-earth Catalysts for Syndiotactic Polystyrene

KANG Di¹, WEN Bo¹, SANG Cheng-gong¹, HU Hong-fan², ZHOU Yi², MAO Guo-liang¹,
MU Ying³, XIN Shi-xuan^{1,2*}

(1. Provincial Key Laboratory of Polyolefin New Materials, College of Chemistry & Chemical Engineering, The Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 2. Petro China Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China; 3. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Syndiotactic polystyrene (SPS) is a specialty engineering plastic prepared by transition metal coordinating polymerization of styrene monomer which has excellent physical and chemical properties, and SPS are widely used in various engineering and technical fields. Mono-cyclopentadienyl Ti and rare-earth metal complexes are major driving forces in the preparation and production of SPS. This article provides a brief survey of the effects of cyclopentadienyl substituent structures, types of active metals, and co-catalysts on the stereoselectivity and polymerization activity of styrene coordination polymerization.

Keywords: Metallocenes; Titanocene catalysts; Rare-earth metals; Styrene; Syndiotactic polystyrene

引用: 康荻, 文波, 桑成功, 胡泓梵, 周逸, 毛国梁, 母瀛, 辛世煊. 高效单茂钛和单茂稀土金属催化剂与间规聚苯乙烯. 高分子通报, 2025, 38(5), 760–772.

Citation: Kang, D.; Wen, B.; Sang, C. G.; Hu, H. F.; Zhou, Y.; Mao, G. L.; Mu, Y.; Xin, S. X. High efficiency monocyclopentadienyl-Ti and rare-earth catalysts for syndiotactic polystyrene. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(5), 760–772.

大约七十年前,德国Max Planck研究所的Ziegler团队首次使用烷基铝与过渡金属络合物催化剂实现了乙烯配位聚合^[1]。之后,意大利

的Natta利用过渡金属配位聚合催化剂进行了丙烯立体规整的定向聚合^[2]。20世纪80年代,汉堡大学的Kaminsky等发现了甲基铝氧烷

2024-11-25 收稿, 2025-01-06 录用, 2025-03-24 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 2172024)

* 通信联系人: 辛世煊, E-mail: xinshixuan@petrochina.com.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.359

(methylaluminoxane, MAO)对茂金属配位聚合催化的高效助催化作用^[3]。

经过MAO活化后,茂金属络合物的催化活性显著提升,同时聚合物的分子量和微观结构调控能力也得到了显著增强。通过调节链支化,茂金属络合物/MAO催化体系能够改善聚乙烯的流变性能,进而提升产品的使用性能并拓宽其应用范围。此外,聚烯烃产品高度立体规整性和立体嵌段结构的聚丙烯(如间规聚丙烯*sPP*和等规聚丙烯*iPP*)、高共聚单体含量或高 α -烯烃含量的乙烯共聚物(如mLLDPE, POE, POP)、环烯烃聚合物(COC)以及其他立体规整的烯烃聚合物(如mPMP, mPB等)的合成,拓展了聚烯烃产业链,极大地丰富了聚烯烃产品的应用领域。

从19世纪开始,科学家们就对苯乙烯的聚合进行了大量研究^[4]。最初通过自由基聚合,得到了无规立构聚苯乙烯(atactic polystyrene, APS)。APS的特点是生产成本低,透明度高,聚合反应相对简单,商业化较早。APS的玻璃化温度为100℃。20世纪50年代,在使用非均相催化体系进行苯乙烯聚合时,首次发现了等规聚苯乙烯(isotactic polystyrene, IPS)。IPS的玻璃化温度与APS相同,但它的熔点则高达250℃。这意味着,IPS在100℃以上、250℃以下的场景都可以应用。IPS的另外一个突出的特点是结晶速度较慢,增加了注塑或挤塑成型等的加工难度。尽管添加成核剂能够加快结晶过程的整体速度,但这并不能完全克服IPS片段在转变为其本身的螺旋晶态结构时所表现出的缓慢结晶动力学缺陷^[5]。

在1986年,日本的Ishihara使用金属钛络合物和MAO的均相催化体系,成功合成了间规聚苯乙烯(SPS)^[6]。SPS的熔点高达273℃,且具有较高的结晶速率^[7],这大大提高了加工成型效率。之后,聚焦于低成本高活性的过渡金属配位聚合催化体系开发进程加快,过渡金属/MAO催化生产的SPS于20世纪90年代成功实现商业化^[8]。

本文简要梳理并讨论了部分单茂钛和单茂稀土金属络合物配位聚合催化剂结构对SPS结构与性能的影响,以及SPS的应用情况。

1 SPS结晶、生产及应用

1.1 SPS结晶

作为一种新型工程塑料,SPS具有高熔点、低

介电常数、低气体渗透性以及出色的机械加工性能等特性。此外,SPS的复杂多晶型结构对加工条件极为敏感。不同晶型结构的SPS呈现不同的物理特性。通过调控聚合工艺或改变成型加工条件可以实现特定晶型的生成和晶型间的互相转变。因此,SPS的结晶过程、有序结构的特性以及在不同加工环境下的性能表现,成为众多研究者的探索目标。这些研究不仅有助于深入理解SPS的物理化学本质和流变学特征,也为该材料的创新应用和加工工艺优化提供了科学依据^[9-11]。

在热机械加工的条件下,SPS能够形成多种稳定的亚稳态晶体形态,甚至可以形成非晶态结构^[12]。其中, α 和 β 晶型因具有平面锯齿状的分子链结构而尤为稳定,相比之下, γ 和 δ 晶型则以螺旋状的分子链结构为显著特征。通常, α 和 β 晶型可以通过熔融结晶化或在特定温度下进行退火处理来获得,而 γ 和 δ 晶型则可以通过对非晶态或 α 晶态的SPS进行溶剂处理来实现^[13]。

SPS不同晶型之间在特定条件下可以互相转换(图1)。在熔融结晶过程中,通常会形成接近完全有序的 α'' 晶型和接近完全无序的 β' 晶型。通过退火非晶态SPS样品或从 γ 晶型结晶可以获得接近完全无序的 α' 晶型^[14]。而通过溶液结晶过程,则可以得到接近完全有序的 β'' 晶型^[15]。

研究发现,快速冷却至熔融状态,以及在<230℃的结晶温度下进行熔融结晶,或在淬火状态下实施冷结晶,均可有效促进 α 晶型的形成。相对地,较高的温度有助于 β 晶型的生成,特别是在熔融温度超过260℃时,会优先形成 β 型晶体。对 α 型晶体进行加压退火处理,可以转化为致密的 β 型晶体。Li等提出,SPS的结构特征对其物理机械性能有重要影响^[16]。SPS样品的动态力学性能变化与其结晶过程有着直接的联系,因此对SPS晶体结构的深入研究能改善SPS的宏观物理机械性能和拓展其商业应用范围^[17-19]。本文中不涉及SPS材料的流变学特性和加工应用研究。图2展示了 α -晶型的螺旋链分子片段在空间中的排列结构。

1.2 SPS生产及商用

SPS作为一种高耐热性的工程塑料,不仅具备卓越的耐热性能,还拥有良好的化学稳定性和电绝缘性,SPS还呈现出独特的光学特性,使得它在光学应用领域也备受青睐。而SPS的高熔融流动性使其具有易于加工成型的特点,加之相对较

表1 SPS材料的应用

Table 1 The application of SPS materials

电气设备	商用设备	汽车设备	电子设备	泵和水处理	空调设备
电表	烘干机组件	连接器	天线	外壳	加湿器组件
底座线圈	烘烤罐	保险丝座	电缆	叶轮	空调器
线轴	咖啡机组件	密封阀	光纤连接器	热水器组件	滴水盘
变压器组件	定时器外壳	配电中心	SMT 连接器	阀门外壳	集电器箱
传感器	洗衣机组件	高压连接器		油井泵组件	通风管道
照明支架	微波炉组件	卤素灯插座		测试管架	
电池组件	打印机隔热设备	电子控制模块			

2 SPS聚合催化剂

早期苯乙烯的主要聚合方式是自由基聚合和阴离子聚合,生成聚合物大多为无规聚苯乙烯APS。1955年,Natta团队探究了多相催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ 聚合苯乙烯的应用,得到了等规聚苯乙烯IPS^[2,36]。这一发现为烯烃聚合领域的研究提供了新的Z-N配位聚合方式。相比于传统的Z-N催化剂,茂金属催化剂允许烯烃单体以非常均一的方式插入增长中的高分子链。因此,所得聚合物的立体规整度、分子量以及分子量分布可由茂金属催化剂结构进行调控。1986年,Ishihara等利用单茂钛络合物/MAO催化体系首次合成了高度立体规整的SPS^[6]。此后,单茂金属SPS催化剂开发进入高速发展期^[37,38]。

2.1 单茂金属钛催化剂

Ishihara等探究了 $\text{Cp}'\text{TiX}_3$ (Cp' = 环戊二烯衍

生物阴离子; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_4\text{H}_9$)含卤素原子以及非卤素的催化体系(图3a)^[39]。双环戊二烯基配位的茂钛金属络合物催化活性低于单环戊二烯基配位的钛金属络合物。对于双环戊二烯络合物, Cp-Ti-Cp 的夹角越小,聚合活性随之增加。此外,随着与Ti配位的环戊二烯环取代的甲基数量增加,茂钛金属络合物的催化活性也随之增加。当取代基为三甲基硅时,催化活性反而较低。由此可见,配体的空间位阻对催化活性有明显的影响,大位阻取代基不利于催化效率提高^[40]。

Okuda等通过研究核磁共振的化学位移之间的关系发现,位于环戊二烯配体上的甲基取代基会提高络合物的电子释放性能,从而提高了聚合活性^[41-43]。上述研究结果也通过Rausch等报道的单茂钛络合物催化剂聚合结果得到了验证。Kaminsky报道的五甲基环戊二烯基钛(IV)氟化物 $\mathbf{9}$ 展现了更高的催化活性(图3b),并且可

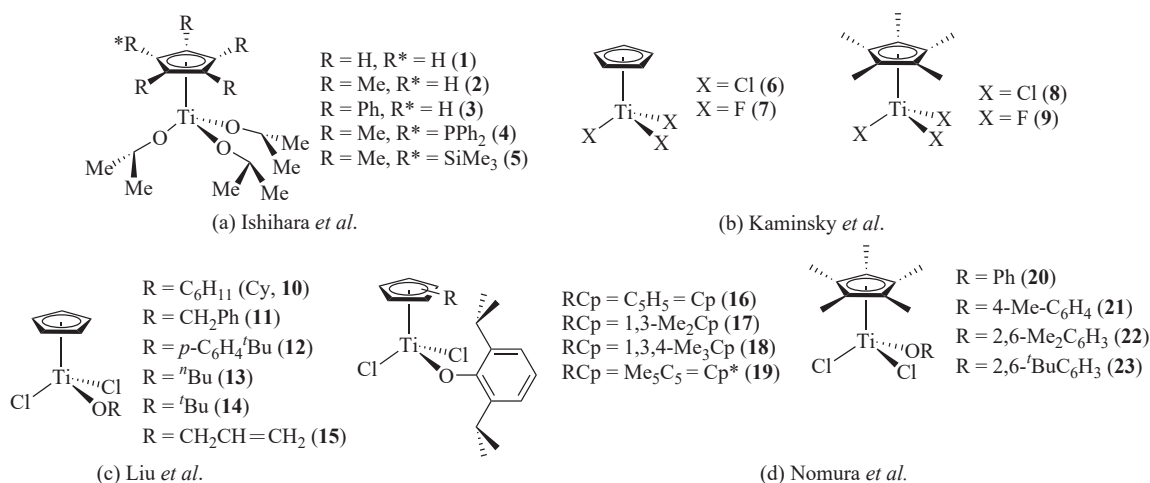


图3 环戊二烯基钛金属络合物:(a)络合物1~5,Ishihara *et al.*;(b)络合物6~9,Kaminsky *et al.*;(c)络合物10~15,Liu *et al.*;(d)络合物16~23,Nomura *et al.*

Figure 3 $\text{Cp}'\text{Ti(VI)}$ complexes: (a) complexes 1–5, Ishihara *et al.*; (b) complexes 6–9, Kaminsky *et al.*; (c) complexes 10–15, Liu *et al.*; (d) complexes 16–23, Nomura *et al.*

以得到分子量更高的SPS^[44]。Liu等报道了一系列环戊二烯基钛金属络合物(图3c),由于大体积配体的空间位阻效应显著,阻碍了苯乙烯单体的有效配位,进而导致了催化活性的降低^[45],随后,Nomura等报道了一系列给电子取代的环戊二烯基络合物(图3d)。实验结果表明,与传统的Cp*TiCl₃卤素络合物相比,具有给电子烷氧基取代的络合物在苯乙烯聚合中具有更高的催化活性,因此,烷氧基、酰胺、苯胺等辅助给电子体配体的引入,有助于提高络合物的聚合活性^[46]。

茚(苯并环戊二烯)作为最重要的碳环之一,能够从 η^5 配位模式轻松可逆地到 η^3 配位模式,有利于辅助配体的取代^[47]。Ready等报道了茚基配位的三氯化钛络合物IndTiCl₃^[48](图4a)。相比于无取代的环戊二烯基络合物CpTiCl₃,IndTiCl₃表现出了更高的活性和选择性。然而,Tomotsu等的研究却发现,IndTiCl₃的催化活性相较于CpTiCl₃有所降低^[49]。这或许是不同的聚合条件所致。Xu等则报道了一系列茚基钛氟化物IndTiF₃^[50](图4b)。研究表明,茚基钛氟化物IndTiF₃催化活性高于茚基钛氯化物IndTiCl₃以及环戊二烯基钛氟化合物。当取代基R为较小空间位阻的甲基时,茚基钛络合物则具有更高的聚合活性,相反,具有更大体积的叔丁基和三甲基硅基取代时,茚基配位的络合物活性降低,此时可能空间效应强于电子效应,因而空间位阻较小的甲基取代时表现出高的催化活性。有趣的是,当取代基为苯基时,茚基钛络合物同样表现出了较高的催化活性,此时给电子效应可能占据主导地位。受到空间位阻的影响,苯基并茚基金属钛络合物所得SPS,其间规度有所减小。Qian等报道了烷氧基参与配位的一系列茚基钛络合物^[51](图4c)。烷氧基的引入给茚基钛络合物带来了电子和空间双重效应:烷氧

基的给电子效应会导致配体活化更容易,然而,烷氧基的空间位阻效应会导致苯乙烯单体对络合物活性中心的配位和插入受到阻碍。

2.2 单茂稀土金属催化剂

稀土元素具有稳定的三价氧化态,三价稀土金属与环戊二烯阴离子形成的中性络合物具有和环戊二烯钛络合物阳离子等电子结构(14e)。因此,三价稀土金属与环戊二烯阴离子形成的中性络合物与环戊二烯钛络合物阳离子具有相似的配位空间和金属路易斯酸性,以及相近的离子半径。因而具有相近的配位催化性能。

稀土金属络合物催化苯乙烯间规聚合的研究近年来进展迅速。例如离子型化合物[Eu(CH₃CN)(BF₄)₃]₂;双茂金属化合物[(η^5 -tBuC₅H₄)₂REMe]₂ RE = Pr, Nd, Gd等^[52,53]。然而这些稀土络合物在苯乙烯间规聚合中的聚合活性以及立体选择性却不尽理想。Carpentier等^[54,55]报道了桥联双茂稀土烯丙基配位络合物(图5a)。络合物在温和的条件下对苯乙烯间规聚合能够表现出活性,而且所得聚合物表现出较高间规度。配位聚合反应中,四氢呋喃分子解离,产生类似[Cp₂M(III)R]⁺的活性中心,随后苯乙烯单体占据稀土金属不饱和配位空间,引发苯乙烯聚合并开始链增长。之后,Carpentier团队发现,当这些桥联双茂稀土金属烯丙基络合物中含有大位阻的取代基,或活性中心为离子半径较小的稀土金属时,络合物对苯乙烯间规聚合通常表现为惰性^[56,57]。

Li等^[58]报道了THF参与配位的系列的茚基配位的Sc络合物(图5b),这些络合物与硼酸盐[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]助催化剂组成的二元催化体系,对苯乙烯的聚合催化活性较低,研究发现,路易斯酸三异丁基铝(AlⁱBu₃)的加入可以显著地提高催化活性,因其能夺取配位的THF,形成酸碱

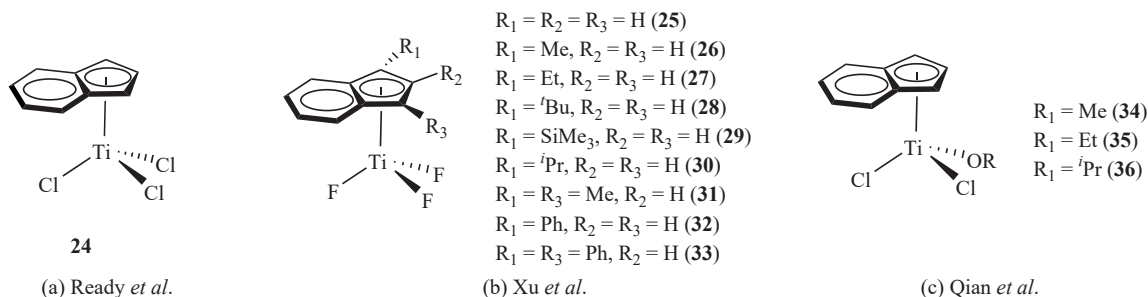


图4 茚基钛金属络合物:(a)络合物 24, Ready *et al.*;(b)络合物 25~33, Xu *et al.*;(c)络合物 34~36, Qian *et al.*

Figure 4 Indenyl titanium complexes: (a) complex 24, Ready *et al.*; (b) complexes 25~33, Xu *et al.*; (c) complexes 34~36, Qian *et al.*

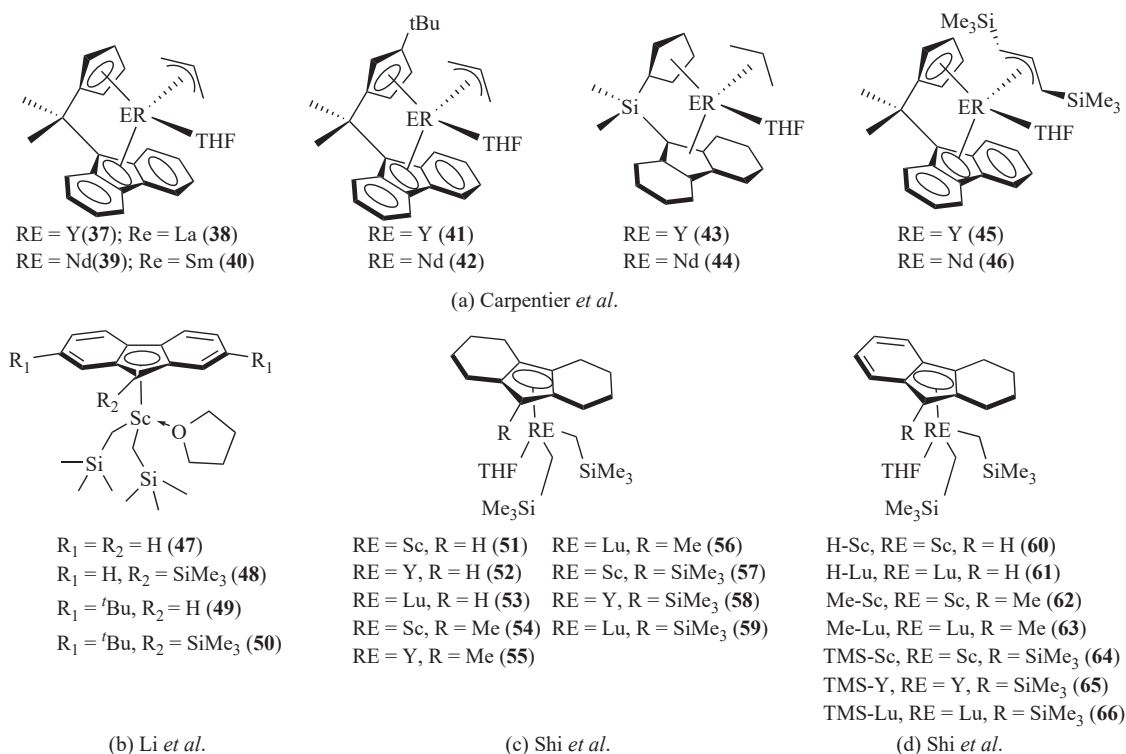


图5 芴基稀土金属络合物: (a)络合物 37~46, Carpentier *et al.*; (b)络合物 47~50, Li *et al.*; (c、d)络合物 51~66, Shi *et al.*

Figure 5 Fluorenyl complexes of RE metals: (a) complexes 37~46, Carpentier *et al.*; (b) complexes 47~50, Li *et al.*; (c, d) complexes 51~66, Shi *et al.*

对,从而释放茂金属活性中心,为苯乙烯的配位腾出空间。

Shi等^[59]同样报道了THF参与配位的八氢芴阴离子配位的稀土金属络合物用于苯乙烯的间规聚合反应(图5c)。当中心金属为Sc,且R为H以及甲基时,与硼酸盐 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 助催化剂组成的催化体系可高效地催化苯乙烯的间规聚合(>99% rrrr),同样的当R为大位阻的SiMe₃时催化活性较低。最近,Shi等^[60]报道了一系列四氢芴基配位的稀土钪金属络合物,经 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 活化后,所有的钪络合物对苯乙烯均表现出优异的催化活性,可以得到窄分子量分布的($M_w/M_n < 2.0$)的间规聚苯乙烯(99%),表明在聚合过程中四氢芴基配体有利于稳定单位点活性物种(图5d)。

Hou等报道了THF配位的稀土金属络合物: $(C_5Me_4SiMe_3)RE(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ (RE = Sc, Y, Gd, Lu) 67^[61](图6a)。在室温条件下,单独的稀土络合物在甲苯溶液中对苯乙烯没有聚合活性。当稀土络合物被1倍摩尔量的硼酸盐 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 活化时,可以高效地催化苯乙烯聚合得到间规聚苯乙烯。随着苯乙烯单体[St]/[RE]比例的增加,所得间规聚苯乙烯的分

子量几乎呈线性增加,并且间规聚苯乙烯的分子量分布仍然很窄。此催化体系具有明显的活性聚合特征。这4种单茂金属络合物: $(C_5Me_4SiMe_3)RE(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ 均可以催化苯乙烯聚合,从而得到纯的SPS(rrrr>99%),其中,钪络合物具有最高的催化活性($13618 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$),还可以催化苯乙烯与乙烯/异戊二烯等小分子烯烃的共聚反应。

Okuda等^[62]报道了单Cp'二苄基钪络合物(图6b)用于苯乙烯的聚合。当 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 为助催化剂时,该催化体系聚合苯乙烯的催化活性为 $5.0 \text{ kg}(\text{SPS}) \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Sc}) \cdot \text{h}^{-1}$,催化活性相对较低。Okuda等^[63]也研究了含有强吸电子的五氟苯基二甲基硅SiMe₂(C₆F₅)基团的单茂稀土金属络合物74, $[\eta^5-C_5Me_4\{SiMe_2(C_6F_5)\}RE(CH_2SiMe_3)_2(THF)]$ (RE = Sc, Y, Lu)(图6c),聚合结果表明,络合物的催化活性与中心金属离子的大小有关(图6c)。该体系的低聚合催化活性可能与THF的强配位有关。

Luo等^[64]报道了烯丙基配位稀土钪络合物 $(C_5Me_4SiMe_2NC_4H_8)Sc(\eta^3-C_3H_5)_2$ 以及RE金属二硅氨基配体配位稀土金属络合物 $(C_5Me_4SiMe_2NC_4H_8)RE[N(SiHMe_2)_2]$ (图6d)。这些络合物具有较高的热稳定性,并且在有机溶剂中有较好的溶解度。同

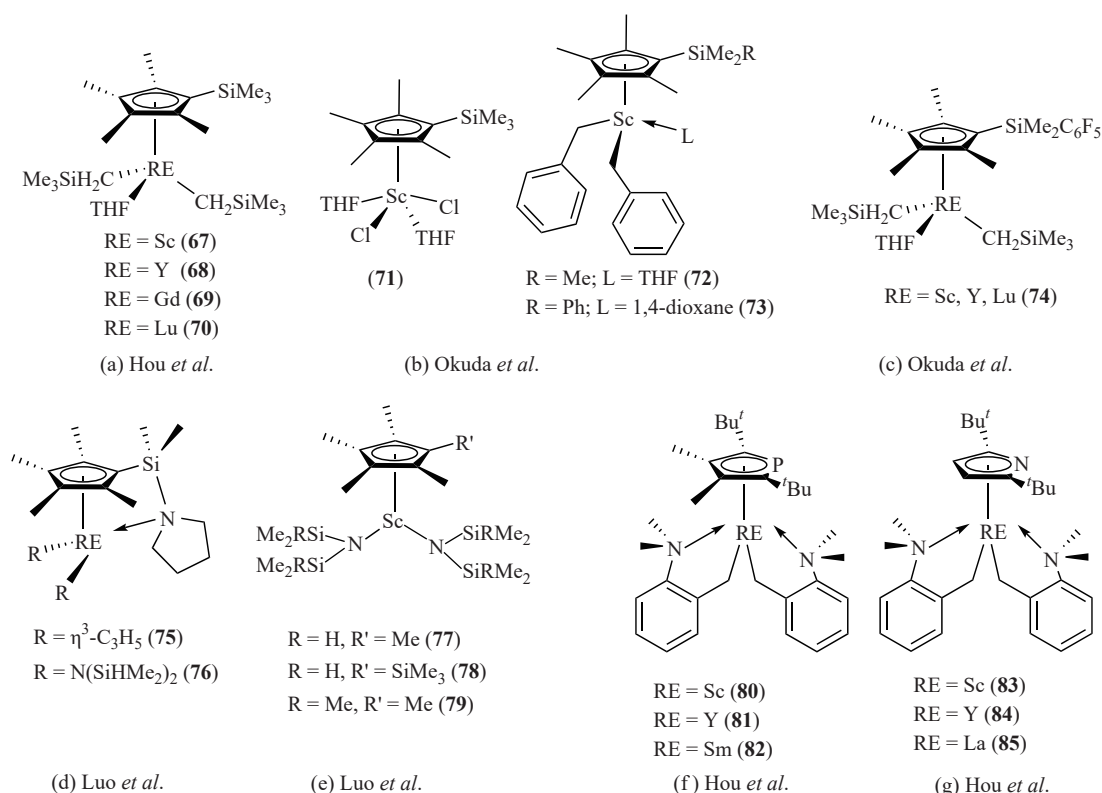


图6 单茂稀土金属络合物: (a) 络合物67~70, Hou *et al.*; (b, c) 络合物71~74, Okuda *et al.*; (d, e) 络合物75~79, Luo *et al.*; (f, g) 络合物80~85, Hou *et al.*

Figure 6 Mono-Cp-RE complexes: (a) complexes 67–70, Hou *et al.*; (b, c) complexes 71–74, Okuda *et al.*; (d, e) complexes 75–79, Luo *et al.*; (f, g) complexes 80–85, Hou *et al.*

样单独的络合物对苯乙烯无聚合活性,而当被硼酸盐活化后,仅双烯丙基配位的稀土络合物展现出了一定的催化活性,并且,中心金属为Sc时的活性最高,证明了活性基团在聚合过程中的关键性。

Luo等也报道了具有热稳定性的单茂-铈(氨基)络合物, $C_5Me_4R'Sc[N(SiRMe_2)_2]_2$ ($R = H, R' = Me$; $R = H, R' = SiMe_3$; $R = Me, R' = Me$)^[65](图6e)。通常,稀土金属胺类络合物具有稳定的结构特征和较高的热稳定性,在无助催化剂活化的情况下,络合物对苯乙烯没有催化活性。在硼酸盐存在下,3种络合物催化苯乙烯聚合均表现出较高的催化活性以及间规选择性。增加苯乙烯与催化剂的比例,所得间规聚苯乙烯的分子量增加,而分子量分布基本保持不变,证明了该活性催化体系具有可控的催化性能。

与烯丙基和烷基相比,有关苄基配位的稀土络合物的研究依然较少,同时,关于含杂原子环戊二烯配体配位的单茂稀土金属络合物对烯烃聚合活性的影响也鲜有报道。Hou等^[66]报道了带有 o - N,N -二甲基胺基苄基作为分子内的 σ 配位路易斯

碱螯合配体的单Cp'RE络合物。在 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 助催化剂存在下,当中心金属为Sc与Y时,五元环含磷阴离子络合物(图6f)可以催化苯乙烯聚合,而中心金属为Sm时,在同样的工况条件下未观察到对苯乙烯聚合的催化活性。因此,这类单环稀土络合物中,活性中心RE离子半径越大,对苯乙烯聚合的催化活性越低。

Hou等^[67]报道的另一类具有 η^5 配位阴离子吡咯基环结构的稀土金属络合物并用于苯乙烯的聚合(图6g),经 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 活化后,中心金属为Sc时同样展现了高的聚合活性。表明了相似络合物的催化活性与中心稀土金属RE的半径密切相关。

限定几何构型(CGC)是一种独特的单茂金属络合物配体框架,CGC配位的稀土金属催化剂在苯乙烯的间规聚合中得到应用。近来,Cui等报道了CGC的稀土金属络合物^[68~73](图7)用于催化苯乙烯的间规聚合,并展现了卓越的聚合活性和立体选择性。例如,苄基配位的稀土金属络合物与 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]/Al^iBu_3$ 聚合体系催化苯乙烯聚

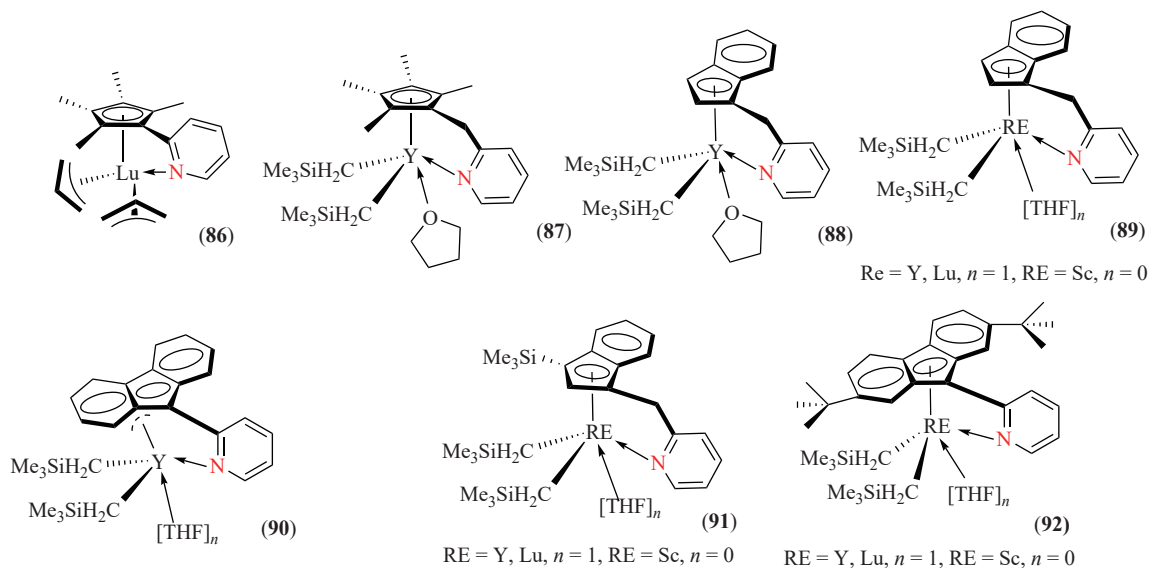


图7 限定几何结构稀土金属催化剂 86~92

Figure 7 CGC rare-earth catalysts 86~92

合的聚合活性高达 $1.56 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 所得 SPS 产物间规度接近完美 ($\text{rrrr} > 99\%$)。中心金属为钇(Y)的络合物表现出了优异的聚合活性以及立体选择性, 是低成本 CGC 稀土催化剂的优先选择之一。Cui 等研究了中心金属对聚合的影响, 研究表明, 催化活性随着 RE 离子半径的减小而增大, 说明中心金属较高的路易斯酸(或较高的离子势)有利于苯乙烯配位聚合活性的提高。DFT 计算发现, 稀土金属络合物的最低未占据分子轨道(LUMO)对苯乙烯聚合活性有显著影响。配体参与催化剂 LUMO 轨道的程度与催化活性有关, 配体对降低活性金属的 LUMO 能量起到了重要作用, 活性中心的 LUMO 能量降低, 催化活性升高。

综上所述, 单茂稀土金属催化剂在苯乙烯聚合制备高度间规的 SPS, 不仅在理论研究方面意义重大, 而且在工业应用层面也具有巨大的价值。相比于单茂钛配位聚合催化剂, 单茂稀土金属催化剂在配体立体结构的调整和金属元素的选择两方面都占据优势。此外, 已知单茂稀土金属催化剂可适用于苯乙烯与乙烯和其他共轭烯烃共聚, 具有创造新型共聚材料的潜能。因此, 单茂稀土金属配位聚合催化剂值得学术界和工业界共同关注。

3 SPS 聚合助催化剂

Ishihara 等^[6]使用环戊二烯基络合物和助催化剂 MAO 成功得到了高等规度 SPS, MAO 在催化剂体系起着活化过渡金属络合物和清除聚合体

系中毒化催化剂的杂质的双重作用。Kaminsky 等发现了甲基铝氧烷(MAO)的高效助催化作用^[3], MAO 在聚烯烃工业中得到广泛应用, 对新型过渡金属/MAO 催化体系的探索研究在不断深入。此外, 以多氟取代芳基硼试剂和多氟取代芳基铝试剂作为烯烃聚合的助催化剂同样受到学术界和工业界的高度重视^[74], 多氟取代芳基硼试剂作为助催化剂被广泛地应用在烯烃聚合^[75~79]。

3.1 MAO

MAO 通常用作过渡金属配位聚合催化剂的助催化剂。茂金属络合物通过 MAO 进行烷基化反应和形成阳离子活性物种和 $[\text{R}-\text{MAO}]^+$ 阴离子。MAO 的详细结构尚未阐明, MAO 可能以线形、环状、片状或者笼状形式存在(图8)。最近的理论计算结合 ESI-MS 测试技术推测 MAO 阴离子为数十个 $[\text{Me}-\text{Al}-\text{O}-]$ 结构单元的片状结构, 并有 Me_2Al^+ 阳离子中性 AlMe_3 分子配位在片状结构的边缘^[80]。

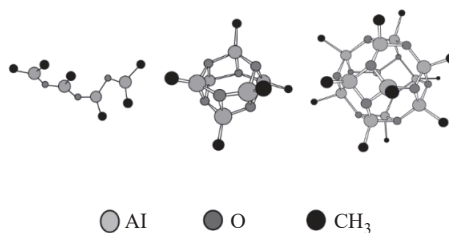


图8 MAO 的可能代表性结构类型

Figure 8 Possible MAO representative structures

Miyashita等研究了茂金属络合物 $\text{Cp}^*\text{MR}_n/\text{MAO}$ (Cp^* = 环戊二烯衍生物阴离子; M = IVB族过渡金属和稀土金属; R = 烷基衍生物; M = IVB过渡金属时, $n = 3$; M = 稀土金属时, $n = 2$) 对苯乙烯间规聚合的作用^[81]。通过制备不同分子量的MAO, 探究了MAO分子量对聚合催化活性的影响。结果发现由6个单元组成的MAO $[-\text{AlMe}-\text{O}-]_6$ 聚合活性较高。此外, MMAO、DMAO、MMAO-3A等一些改性MAO产品也陆续被报道^[82~86]。其中, 由MAO及其衍生物与双烷基稀土金属络合物形成的催化体系对烯烃聚合不具有学术和工业实用性。Cui等报道了DMAO活化的双烷基稀土金属络合物对苯乙烯及其衍生物聚合的探究^[87], 中心稀土金属为Sc时, 该催化体系活性 $6240 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (图9)。而中心金属为Y和Lu的活性低于Sc。这归因于辅助配体体积的增加或金属离子半径的减小, 削弱了阴离子 $[\text{DMAO}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^-$ 与中心金属阳离子的库伦相互作用力, 更有利于提高催化体系的活性。

3.2 硼化合物

有机硼化合物作为茂金属和其他过渡金属的助催化剂, 具有活化效率高, 活化反应温和, 活化速率快等特征。例如, 在五甲基环戊二烯基钛络合物 $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{TiR}_3]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 催化体系中, 多氟取代芳基硼试剂作为助催化剂能够极大地提升苯乙烯聚合活性和间规度。对于简单环戊二烯基钛络合物 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{TiR}_3]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 催化体系, 多氟取代芳基硼试剂作为助催化剂不具有明显的催化活性。这可归因于 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{TiR}_3]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 催化体系中, 硼阴离子 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 与未取代环戊二烯基钛络合物的阳离子产物之间存在着强库伦相互作用, 有效配位空间被硼阴离子占据, 单体苯乙烯或 α -烯烃配位能升高。五甲基环戊二烯络合物

中 $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{TiR}_3]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 由于甲基取代, 活性中心阳离子与硼阴离子 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 的库伦相互作用被大大减弱, 阴离子远离活性中心为苯乙烯单体配位提供足够配位空间, 单体配位能降低。另外, 与甲基铝氧烷(MAO)相比, 多氟取代芳基硼试剂作为助催化剂生成的活性催化体系热稳定性较差。因此, 多氟取代芳基硼试剂作为助催化剂对特定催化体系具有高效快速的特点以外, 由于热稳定性和价格的双重影响, 多氟取代芳基硼试剂在聚烯烃工业的应用仍然受到一定的限制^[88,89]。

表2总结了不同取代基数量以及不同取代基位置的硼酸盐化合物对间规苯乙烯聚合活性的影响。Tomotsu等研究了硼酸盐与少量 Al^iBu_3 共同作为助催化剂的效果^[90]。发现 Al^iBu_3 不仅可以作为除杂剂去除苯乙烯单体中的杂质, 而且还有利于增加络合物活性中心数目以及提升苯乙烯聚合物间规选择性。

在SPS生产成本中, 活性催化剂组分的助催化剂MAO或硼化合物的成本占比较大。部分催化体系中加入烷基铝可以提高催化效率, 并且不会改变所得聚合物SPS的间规度。但是烷基铝在三元催化体系中提高MAO和多氟取代芳基硼助催化剂效率的详细机制尚未阐明。

表2 硼酸盐中氟对催化活性的影响

Table 2 Effect of fluorine in borate on catalytic activity

硼酸盐化合物	催化活性 (kg/gTi)
$[\text{NMe}_2\text{PhH}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	0
$[\text{NMe}_2\text{PhH}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4]$	0
$[\text{NMe}_2\text{PhH}][\text{B}(2,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$	5
$[\text{NMe}_2\text{PhH}][\text{B}(1,3,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_4]$	10
$[\text{NMe}_2\text{PhH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	250
$[\text{NMe}_2\text{PhH}][\text{B}(3\text{-(CF}_3)_4\text{C}_6\text{F}_4)_4]$	20

聚合条件: 苯乙烯 10 mL; Cp^*TiMe_3 , $5 \times 10^{-7} \text{ mol}$; 硼酸盐, $5 \times 10^{-7} \text{ mol}$; TIBA, $3 \times 10^{-6} \text{ mol}$; 聚合温度 70°C ; 聚合时间 4 h

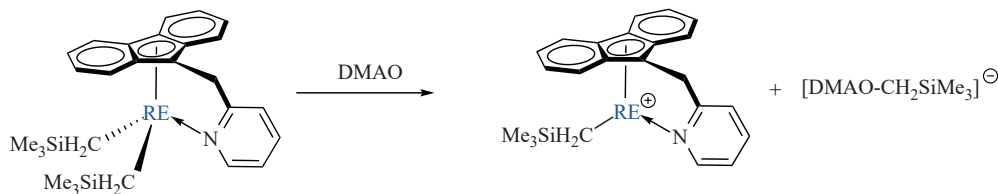


图9 DMAO活化稀土金属(双烷基)络合物

Figure 9 DMAO activation of mono-cyclopentadienyl rare-earth dialkyl complexes

4 总结与展望

SPS 是一种性能独特的热塑性工程塑料, 因其卓越的物理和化学特性, 在众多领域中成为不可或缺的结构和功能材料。单茂钛和单茂稀土金属催化体系在苯乙烯聚合过程中产生具有高度立体选择性的 SPS。从单茂钛金属催化剂到最新的单茂稀土金属催化剂研究已经取得了学术和应用方面令人鼓舞的进展。通过设计配体结构, 选择最适合的活性中心金属, 以及优化助催化体系的组成, 单茂稀土金属催化剂在调控聚合活性和立构规整度方面展现出了巨大的潜力。配位体结构的改进和金属原子的选择给单茂金属配位聚合苯乙烯提供了不断提升苯乙烯立体定向聚合的最佳途径, 为 SPS 的商业应用开辟了新的广阔空间和巨大可能。进一步优化催化体系、扩展 SPS 的商业应用范围以及深入研究 SPS 聚合机理将成为热点研究方向。这些研究将推动 SPS 材料性能的进一步提升, 应用领域进一步拓展, 提供质量更为可靠、性能更为优异的 SPS 材料。随着单茂金属催化剂体系的创新和聚合工艺的优化, SPS 材料有望在未来的工业和日常生活中扮演更加关键的角色和不可替代的角色。

参考文献

- 1 Ziegler, K.; Gellert, H. G.; Martin, H.; Nagel, K.; Schneider, J. Metallorganische verbindungen XIX: Reaktionen der aluminium- wasserstoff-bindung mit olefinen. *Justus Liebigs Ann. Der Chem.*, **1954**, 589(2), 91–121.
- 2 Natta, V. G.; Corradini, P.; Bassi, I. W. Über die kristallstruktur des isotaktischen poly- α -butens. *Die Makromol. Chem.*, **1956**, 21(1), 240–244.
- 3 Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. “Living polymers” on polymerization with extremely productive Ziegler catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, 19(5), 390–392.
- 4 Zaccaria, F.; Budzelaar, P. H.; Zuccaccia, C.; Cipullo, R.; Macchioni, A.; Busico, V.; Ehm, C. Chain transfer to solvent and monomer in early transition metal catalyzed olefin polymerization: mechanisms and implications for catalysis. *Catalysts*, **2021**, 11(2), 215.
- 5 Singfield, K. L.; Rowe, A. J. Experiment to teach multiple melting phenomena in semicrystalline polymers using differential scanning calorimetry. *J. Chem. Educ.*, **2021**, 9(3), 68–76.
- 6 Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. Crystalline syndiotactic polystyrene. *Macromolecules*, **1986**, 19(9), 2464–2465.
- 7 Lo, C. Y.; Wang, C. Kinetics and morphologies of syndiotactic polystyrene crystallized isothermally over a wide temperature range. *Polym. J.*, **2023**, 55, 761–773.
- 8 张雯. 新工程聚合物—间规聚苯乙烯. 塑料通讯, **1998**, (1), 49.
- 9 Chen, B. R.; Torkelson, J. M. Development of rigid amorphous fraction in cold-crystallized syndiotactic polystyrene films confined near the nanoscale: Novel analysis via ellipsometry. *J. Polym. Sci.*, **2022**, 60(10), 1631–1642.
- 10 Liu, C.; Kremer, K.; Bereau, T. Polymorphism of syndiotactic polystyrene crystals from multiscale simulations. *Adv. Theory Simul.*, **2018**, 1(7), 1800024.
- 11 王巧玲. 红外光谱法研究间规聚苯乙烯结晶行为进展. 合成材料老化与应用, **2019**, 48(4), 121–124.
- 12 Greis, O.; Xu, Y.; Asano, T.; Petermann, J. Morphology and structure of syndiotactic polystyrene. *Polymer*, **1989**, 30(4), 590–594.
- 13 窦红静, 朱诚身, 何素芹. 聚苯乙烯结晶及其晶型转化. 高分子通报, **2000**, (3), 56–60.
- 14 Guerra, G.; Vitagliano, V. M.; de Rosa, C.; Petraccone, V.; Corradini, P. Polymorphism in melt crystallized syndiotactic polystyrene samples. *Macromolecules*, **1990**, 23(5), 1539–1544.
- 15 Vittoria, V.; de Candia, F.; Iannelli, P.; Immirzi, A. Solvent-induced crystallization of glassy syndiotactic polystyrene. *Die Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1988**, 9(11), 765–769.
- 16 Li, Y. Y.; He, J. S.; Qiang, W.; Hu, X. Effects of crystallization temperature on the polymorphic behavior of syndiotactic polystyrene. *Polymer*, **2002**, 43(8), 2489–2494.
- 17 Chen, P. H.; Lin, S. J.; Tsai, J. C.; Jeng, U. S.; Su, A. C. Equilibrium melting temperature depression in syndiotactic poly(styrene-*stat*-3-methylstyrene) and poly(styrene-*stat*-4-methylstyrene). *Macromolecules*, **2020**, 53(8), 3059–3070.
- 18 Hu, W. B. Polymer features in crystallization. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(6), 545–555.
- 19 Sun, H. X.; Mao, Z. P.; Zhang, J. Fabrication of damping material over broad temperature range: blending amorphous styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with semi-crystalline syndiotactic 1,2-polybutadiene. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2020**, 26(3), 336–347.
- 20 阎卫东, 陈金晖, 周鼎, 洪瀚, 胡友良. 间规聚苯乙烯的技术进展. 石油化工, **1999**, (10), 716–721.
- 21 陈循军, 郭彪, 杨少华, 崔英德. 合成间规聚苯乙烯用茂金属催化剂的研究进展. 精细石油化工进展,

- 2003, (1), 30–33.
- 22 Muthukumar, J.; Kandukuri, V. A.; Chidambaram, R. A critical review on various treatment, conversion, and disposal approaches of commonly used polystyrene. *Polym. Bull.*, **2024**, 81(4), 2819–2845.
- 23 Gonçalves, M.; Serra, C.; Simões, N.; Flores-Colen, I.; Kokolsky, C.; Sprengard, C. Onsite monitoring of a wall retrofitted with an external vacuum insulation composite system. *J. Build. Eng.*, **2021**, 44, 103301.
- 24 Näkki, P.; Eronen-Rasimus, E.; Kaartokallio, H.; Kankaanpää, H.; Setälä, O.; Vahtera, E.; Lehtiniemi, M. Polycyclic aromatic hydrocarbon sorption and bacterial community composition of biodegradable and conventional plastics incubated in coastal sediments. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 755, 143088.
- 25 Schiavone, M. M.; Zhao, Y.; Iwase, H.; Arima-Osonoi, H.; Takata, S. I.; Radulescu, A. On the proton conduction pathways in polyelectrolyte membranes based on syndiotactic-polystyrene. *Membranes*, **2022**, 12(2), 143.
- 26 宁军. 2020~2021 年世界塑料工业进展 (II): 工程塑料和特种工程塑料. 塑料工业, **2022**, 50(5), 1–31.
- 27 Jiao, G. S.; Zuo, T. S.; Ma, C. L.; Han, Z. H.; Zhang, J. R.; Chen, Y.; Zhao, J. P.; Cheng, H.; Han, C. C. 3D most-probable all-atom structure of atactic polystyrene during glass formation: a neutron total scattering study. *Macromolecules*, **2020**, 53(13), 5140–5146.
- 28 Prevost, J.; Paillac, J. P. Compositions for producing sealing membranes, and associated methods and membranes. USA patent, US20240101827A1. **2024-03-28**.
- 29 Ramadoss, T. S.; Ishii, Y.; Chinnappan, A.; Ang, M. H.; Ramakrishna, S. Fabrication of pressure sensor using electrospinning method for robotic tactile sensing application. *Nanomaterials*, **2021**, 11(5), 1320.
- 30 Vogiatzis, G. G.; van Breemen, L. C. A.; Hütter, M. Structural transitions in glassy atactic polystyrene using transition-state theory. *J. Phys. Chem. B*, **2021**, 125(26), 7273–7289.
- 31 张华荣, 宋岱瀛, 杨健武, 何泽文, 刘嘉诚, 冯国柱, 周子潇, 吴天睿. 一种表面装饰材料及其制备方法. 中国专利, CN113980396B. **2022-04-26**.
- 32 Cozzolino, A.; Daniel, C.; Guerra, G.; Rizzo, P.; Nicolais, L. Active yarns and textiles for the stabilization and controlled release of active compounds. USA patent, US11,780,971. **2023-10-10**.
- 33 Takumi, S.; Ikeda, K.; Kakehi, A. Resin composition suitable for use as film for film capacitor. USA patent, US17,767,505. **2024-03-21**.
- 34 刘国强. 一种耐腐蚀工程塑料及其制备方法. 中国专利, CN114685915A. **2022-07-01**.
- 35 路丹, 林良云, 林显达, 梁波. 高导热无卤阻燃间规聚苯乙烯复合材料及其制备方法. 中国专利, CN, 108976629B. **2022-01-25**.
- 36 Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. Crystalline high polymers of α -olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77(6), 1708–1710.
- 37 Oliva, L.; Longo, P.; Izzo, L.; Di Serio, M. Zirconocene-based catalysts for the ethylene-styrene copolymerization: reactivity ratios and reaction mechanism. *Macromolecules*, **1997**, 30(19), 5616–5619.
- 38 Qu, S. Z.; Li, H. K.; Song, J. H.; Wang, W. Syndiospecific polymerization of styrene by half-metallocene with a naphthoxy group ligand. *J. Polym. Res.*, **2022**, 30(1), 31.
- 39 Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. Stereospecific polymerization of styrene giving the syndiotactic polymer. *Macromolecules*, **1988**, 21(12), 3356–3360.
- 40 Kucht, A.; Kucht, H.; Barry, S.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. New syndiospecific catalysts for styrene polymerization. *Organometallics*, **1993**, 12(8), 3075–3078.
- 41 Gassman, P. G.; Campbell, W. H.; Macomber, D. W. An unusual relationship between titanium-49 chemical shift and Ti(2p_{3/2}) binding energy. The use of titanium-49 NMR in evaluating the electronic effect of methyl substitution on the cyclopentadienyl ligand. *Organometallics*, **1984**, 3(3), 385–387.
- 42 Hafner, A.; Okuda, J. Titanium NMR data for some titanium half-sandwich complexes bearing substituted cyclopentadienyl ligands. *Organometallics*, **1993**, 12(3), 949–950.
- 43 Tomotsu, N.; Ishihara, N.; Newman, T. H.; Malanga, M. T. Syndiospecific polymerization of styrene. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1998**, 128(1-3), 167–190.
- 44 Kaminsky, W.; Lenk, S.; Scholz, V.; Roesky, H. W.; Herzog, A. Fluorinated half-sandwich complexes as catalysts in syndiospecific styrene polymerization. *Macromolecules*, **1997**, 30(25), 7647–7650.
- 45 Liu, J. F.; Ma, H. Y.; Huang, J. L.; Qian, Y. L. Syndiotactic polymerization of styrene with CpTiCl₂(OR)/MAO system. *Eur. Polym. J.*, **2000**, 36(9), 2055–2058.
- 46 Byun, D. J.; Fudo, A.; Tanaka, A.; Fujiki, M.; Nomura, K. Effect of cyclopentadienyl and anionic ancillary ligand in syndiospecific styrene polymerization catalyzed by nonbridged half-titanocenes containing aryloxo, amide, and anilide ligands: cocatalyst systems. *Macromolecules*, **2004**, 37(15), 5520–5530.
- 47 Kharitonov, V. B.; Muratov, D. V.; Loginov, D. A. Indenyl complexes of group 9 metals: synthetic and catalytic chemistry. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 399, 213027.

- 48 Ready, T. E.; Day, R. O.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. (η^5 -Indenyl)trichlorotitanium. An improved syndiotactic polymerization catalyst for styrene. *Macromolecules*, **1993**, 26(21), 5822–5823.
- 49 Tomotsu, N.; Ishihara, N. Recent development of catalysts for syndiospecific polymerization of styrene. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, 121, 269–276.
- 50 Xu, G. X.; Ruckenstein, E. Syndiospecific polymerization of styrene using fluorinated indenyltitanium complexes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1999**, 37(14), 2481–2488.
- 51 Ma, H. Y.; Chen, B.; Huang, J. L.; Qian, Y. L. Steric and electronic effects of the R in $\text{IndTiCl}_2(\text{OR})$ catalysts on the syndiospecific polymerization of styrene. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2001**, 170(1-2), 67–73.
- 52 Cheng, Y. X.; Shen, Q. Styrene polymerization by oganathanide complexes $[(\text{Bu-tCp})_2\text{LnCH}_3]_2$ (Ln = Pr, Nd, Gd). *Chin. Chem. Lett.*, **1993**, (8), 743–744.
- 53 Thomas, R. R.; Chebolu, V.; Sen, A. Chemistry of weakly solvated lanthanide-metal cations. Synthesis, characterization, and catalytic chemistry of $[\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{BF}_4)_3]_{\text{X}}$. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108(14), 4096–4103.
- 54 Carpentier, J. F.; Kirillov, E.; Razavi, A. Group III bridged metallocene based on cyclopentadienyl-fluorenyl ligands. USA patent, US7, 241, 849. 2007-07-10.
- 55 Kirillov, E.; Toupet, L.; Lehmann, C. W.; Razavi, A.; Kahlal, S.; Saillard, J. Y.; Carpentier, J. F. $(\text{Cp-CMe}_2\text{-flu})_2\text{Ln}^+[\text{Li}(\text{ether})_n]^-$ (Ln = Y, La): complexes with unusual coordination modes of the fluorenyl ligand and the first examples of bis-ansa lanthanidocenes. *Organometallics*, **2003**, 22(20), 4038–4046.
- 56 Annunziata, L.; Rodrigues, A. S.; Kirillov, E.; Sarazin, Y.; Okuda, J.; Perrin, L.; Maron, L.; Carpentier, J. F. Isoselective styrene polymerization catalyzed by *ansa*-bis(indenyl) allyl rare earth complexes. stereochemical and mechanistic aspects. *Macromolecules*, **2011**, 44(9), 3312–3322.
- 57 Roşca, S. C.; Caytan, E.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y. π Ligands in alkaline earth complexes. *Organometallics*, **2017**, 36(7), 1269–1277.
- 58 Li, X. F.; Wang, X. Y.; Tong, X.; Zhang, H. X.; Chen, Y. Y.; Liu, Y.; Liu, H.; Wang, X. J.; Nishiura, M.; He, H.; Lin, Z. G.; Zhang, S. W.; Hou, Z. M. Aluminum effects in the syndiospecific copolymerization of styrene with ethylene by cationic fluorenyl scandium alkyl catalysts. *Organometallics*, **2013**, 32(5), 1445–1458.
- 59 You, F.; Xu, S. T.; Wang, J. X.; Zhai, J. J.; Wang, F.; Pan, L.; So, Y. M.; Shi, X. C. Access to derivatizable octahydrofluorenyl ligand: half-sandwich rare-earth metal complexes for highly syndiospecific (co) polymerization of styrene. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61(2), 1145–1151.
- 60 Xu, S. T.; Huo, Y. C.; Hu, X.; Wang, F.; Pan, L.; Shi, X. C. Cationic half-sandwich tetrahydrofluorenyl rare-earth metal complexes as stable single-site catalysts for (co) polymerization of styrene and butadiene. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(12), 4980–4989.
- 61 Luo, Y. J.; Baldamus, J.; Hou, Z. M. Scandium half-metallocene-catalyzed syndiospecific styrene polymerization and styrene-ethylene copolymerization: unprecedented incorporation of syndiotactic styrene-styrene sequences in styrene-ethylene copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(43), 13910–13911.
- 62 Hitzbleck, J.; Beckerle, K.; Okuda, J. Half-sandwich dibenzyl complexes of scandium: Synthesis, structure, and styrene polymerization activity. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692(21), 4702–4707.
- 63 Hitzbleck, J.; Okuda, J. Synthesis, characterization, and polymerization activity of the scandium half-sandwich complex $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\{\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{F}_5)\}) (\text{CH}_2\text{-SiMe}_3)_2(\text{THF})]$. *Z. Für Anorg. Und Allg. Chem.*, **2006**, 632(12-13), 1947–1949.
- 64 Luo, Y. J.; Chi, S. H.; Chen, J. Half-sandwich rare-earth-metal derivatives bearing pyrrolidinyl-functionalized cyclopentadienyl ligand: synthesis, characterization and catalysis in syndiospecific polymerization of styrene. *New J. Chem.*, **2013**, 37(9), 2675–2682.
- 65 Luo, Y. J.; Feng, X. Y.; Wang, Y. B.; Fan, S. M.; Chen, J.; Lei, Y. L.; Liang, H. Z. Half-sandwich scandium bis(amide) complexes as efficient catalyst precursors for syndiospecific polymerization of styrene. *Organometallics*, **2011**, 30(12), 3270–3274.
- 66 Jaroschik, F.; Shima, T.; Li, X. F.; Mori, K.; Ricard, L.; Le Goff, X. F.; Nief, F.; Hou, Z. M. Synthesis, characterization, and reactivity of mono(phospholyl) lanthanoid (III) bis(dimethylaminobenzyl) complexes. *Organometallics*, **2007**, 26(23), 5654–5660.
- 67 Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. M. Synthesis and styrene polymerisation catalysis of η^5 - and η^1 -pyrrolyl-ligated cationic rare earth metal aminobenzyl complexes. *Chem. Commun.*, **2008**(17), 2019–2021.
- 68 Jian, Z. B.; Cui, D. M.; Hou, Z. M. Rare-earth-metal-hydrocarbyl complexes bearing linked cyclopentadienyl or fluorenyl ligands: synthesis, catalyzed styrene polymerization, and structure–reactivity relationship. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18(9), 2674–2684.
- 69 Jian, Z. B.; Tang, S. J.; Cui, D. M. A lutetium allyl complex that bears a pyridyl-functionalized cyclopentadienyl ligand: dual catalysis on highly

- syndiospecific and cis-1, 4-selective (co)polymerizations of styrene and butadiene. *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16(47), 14007–14015.
- 70 Lin, F.; Wang, X. B.; Pan, Y. P.; Wang, M. Y.; Liu, B.; Luo, Y.; Cui, D. M. Nature of the entire range of rare earth metal-based cationic catalysts for highly active and syndioselective styrene polymerization. *ACS Catal.*, **2016**, 6(1), 176–185.
- 71 Pan, Y. P.; Rong, W. F.; Jian, Z. B.; Cui, D. M. Ligands dominate highly syndioselective polymerization of styrene by using constrained-geometry-configuration rare-earth metal precursors. *Macromolecules*, **2012**, 45(3), 1248–1253.
- 72 Wang, X. B.; Lin, F.; Qu, J. P.; Hou, Z. M.; Luo, Y. DFT studies on styrene polymerization catalyzed by cationic rare-earth-metal complexes: origin of ligand-dependent activities. *Organometallics*, **2016**, 35(18), 3205–3214.
- 73 Zhang, Z.; Cai, Z. Y.; Pan, Y. P.; Dou, Y. L.; Li, S. H.; Cui, D. M. Substituent effects of pyridyl-methylene cyclopentadienyl rare-earth metal complexes on styrene polymerization. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(6), 570–577.
- 74 Yang, X. M.; Stern, C. L.; Marks, T. J. Cation-like homogeneous olefin polymerization catalysts based upon zirconocene alkyls and tris(pentafluorophenyl) borane. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113(9), 3623–3625.
- 75 Maiti, D.; Basak, S.; Biswas, J. P. Transition-metal-catalyzed C–H arylation using organoboron reagents. *Synthesis*, **2021**, 53(18), 3151–3179.
- 76 Guo, H.; Zhang, S.; Li, Y.; Yu, X.; Feng, X.; Yamamoto, Y.; Bao, M. Palladium-catalyzed tail-to-tail reductive dimerization of terminal alkynes to 2,3-dibranched butadienes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(13), e202116870.
- 77 Mahato, S.; Nandy, S.; Das, K. K.; Panda, D. S. Zirconium catalyzed transformations using organoboron. *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, 2022(25), e202200581.
- 78 Yang, T. B.; Tang, N.; Wan, Q. Z.; Yin, S. F.; Qiu, R. H. Recent progress on synthesis of *N*, *N'*-chelate organoboron derivatives. *Molecules*, **2021**, 26(5), 1401.
- 79 Yang, X.; Kalita, S. J.; Maheshuni, S.; Huang, Y. Y. Recent advances on transition-metal-catalyzed asymmetric tandem reactions with organoboron reagents. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 392, 35–48.
- 80 Luo, L. B.; Younker, J. M.; Zabula, A. V. Structure of methylaluminumoxane (MAO): extractable $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2]^+$ for precatalyst activation. *Science*, **2024**, 384(6703), 1424–1428.
- 81 Miyashita, A. Catalyst for styrene polymerization. *Polym. Prepr. Jpn.*, **1993**, 42, 2295.
- 82 Jamnongphol, S.; Jaturapiree, A.; Sukrat, K.; Saowapark, T.; Chaichana, E.; Jongsomjit, B. Rice husk-derived silica as a support for zirconocene/MMAO catalyst in ethylene polymerization. *Waste Biomass Valorization*, **2020**, 11(2), 769–779.
- 83 Romano, D.; Andablo-Reyes, E.; Ronca, S.; Rastogi, S. Aluminoxane co-catalysts for the activation of a bis phenoxyimine titanium (IV) catalyst in the synthesis of disentangled ultra-high molecular weight polyethylene. *Polymer*, **2015**, 74, 76–85.
- 84 Soshnikov, I. E.; Semikolenova, N. V.; Bryliakov, K. P.; Antonov, A. A.; Sun, W. H.; Talsi, E. P. Nature of heterobinuclear Ni(I) complexes formed upon the activation of the α -diimine complex $\text{LNi}^{\text{II}}\text{Br}_2$ with AlMe_3 and MMAO. *Organometallics*, **2021**, 40(7), 907–914.
- 85 Zhang, L.; Zhang, B.; Ma, H. Y. Ethylene-bridged indenyl-fluorenyl metallocene complexes for efficient preparation of allyl-terminated propylene oligomers and polymers via selective β -methyl transfer. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(6), 578–590.
- 86 常琪琪, 王讯, 范昊男, 王亚婷, 姜涛. $\text{PN}(\text{CH}_2)_n\text{P}$ 配体/ $\text{Cr}(\text{III})/\text{DMAO}/\text{AlEt}_3$ 催化乙烯齐聚. *石油学报(石油加工)*, **2021**, 37(5): 1014–1021.
- 87 Zhang, Z.; Jiang, Y.; Zhang, K.; Cai, Z. Y.; Li, S. H.; Cui, D. M. DMAO-activated rare-earth metal catalysts for styrene and its derivative polymerization. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(9), 1185–1190.
- 88 Knjazhanski, S. Y.; Kalyuzhnaya, E. S.; Elizalde Herrera, L. E.; Bulychev, B. M.; Khvostov, A. V.; Sizov, A. I. Alane complexes of divalent ytterbocenes. Bimetallic mechanism of styrene polymerization. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 531(1-2), 19–25.
- 89 Quyoum, R.; Wang, Q. Y.; Tudoret, M. J.; Baird, M. C.; Gillis, D. J. .eta. $5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{TiMe}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: A carbocationic olefin polymerization initiator masquerading as a Ziegler-Natta catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116(14), 6435–6436.
- 90 Kucht, H.; Kucht, A.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})$ trimethyltitanium as a precursor for the syndiospecific polymerization of styrene. *Appl. Organomet. Chem.*, **1994**, 8(4), 393–396.