

茂金属催化剂体系及其丙烯聚合性能调控

陈志康^a 毛远洪^b 曹育才^c 梁胜彪^{*,b} 宋莎^c 倪晨^b
刘振宇^b 叶晓峰^c 沈安^c 朱红平^{*,a}

(^a 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

(^b 中国石化茂名石化公司 茂名 525021)

(^c 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室 上海市聚烯烃催化技术重点实验室 上海化工研究院 上海 200062)

摘要 国内聚丙烯的生产基本上使用传统的 Ziegler-Natta 催化剂, 国外已经使用茂金属催化剂。茂金属催化剂生产的聚丙烯提升了产品性能, 市场需求份额逐年增加, 国内需要开发茂金属催化剂并拓展工业应用。茂金属催化剂与传统的 Ziegler-Natta 催化剂相比, 结构类型丰富, 反应调控能力强, 可以催化生成结构多样的聚丙烯。以茂金属催化剂的发展为主线, 探讨催化剂结构对反应性能的影响; 分析体系中多种因素如温度、压力、催化剂浓度、助剂等对反应活性的调控; 讨论催化反应机理。

关键词 茂金属催化剂; 丙烯聚合; 反应机理; 结构调控; 聚丙烯的规整结构; 结构和性能关联

Metallocene Catalyst Systems and Control over the Propylene Polymerization

Chen, Zhikang^a Mao, Yuanhong^b Cao, Yucai^c Liang, Shengbiao^{*,b} Song, Sha^b
Ni, Chen^c Liu, Zhenyu^b Ye, Xiaofeng^c Shen, An^c Zhu, Hongping^{*,a}

(^a State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

(^b Sinopec Maoming Petrochemical Company, Maoming 525011)

(^c State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062)

Abstract While the metallocene catalysts were widely used to produce the metallocene polypropylenes (*m*PP) in other countries, the traditional Ziegler-Natta catalyst has still been dominantly employed for manufacturing the polypropylenes (PP) in our country at current time. The property of the *m*PP appears more improved than that of the PP produced by the Ziegler-Natta catalyst, and the market demand for the *m*PP is worldwidely increasing every year. Therefore, it is urgent to develop the metallocene catalysts for the industrial use in domestic companies. The metallocene catalysts are of versatile structures, which are able to show more exact control over the propylene polymerization activity and the polypropylene stereostructures than the Ziegler-Natta catalyst, and thus catalyze to generate new PPs of the diverse structures. This manuscript will give a detailed summary on the metallocene catalysts so far reported. The important factors such as temperature, propylene pressure, catalyst concentration, cocatalyst types and so on will be illustrated, which all have significant influence on the catalytic reaction activity. The reaction mechanism will be discussed as well.

Keywords metallocene catalyst; propylene polymerization; reaction mechanism; structural control; stereostructure of the polypropylenes; structure and property correlation

* Corresponding authors. E-mail: liangshengb.mmsh@sinopec.com; hpzhu@xmu.edu.cn

Received March 27, 2018; revised May 27, 2018; published online June 15, 2018.

Project supported by the Sinopec Maoming Petrochemical Company, the State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis and Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins (Nos. 201501-PT-C01-005, CXY-2015-003, 16DZ2270800, 16DZ2290700), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21473142, 20673191), and the Program for Innovative Research Team of Education (No. IRT_14R31).

中国石化茂名石化公司基金、聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室基金和上海市聚烯烃催化技术重点实验室基金(Nos. 201501-PT-C01-005, 沪 CXY-2015-003, 16DZ2270800, 16DZ2290700)、国家自然科学基金(Nos. 21473142, 20673191)和教育部创新团队基金(No. IRT_14R31)资助项目。

1953年,德国煤炭研究所的Ziegler组发现四氯化钛(TiCl_4)和三乙基铝(AlEt_3)组成的钛基催化剂在温和条件下催化乙烯聚合生成聚乙烯^[1-6]。1954年,意大利米兰工学院高分子研究所的Natta组发现该体系在低温时生成 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$,因而催化丙烯聚合生成高等规结构的聚丙烯^[7-12]。Natta的研究工作为工业合成聚丙烯奠定了基础。在随后多年的研究中,该体系被逐步开发为工业用聚丙烯催化剂,其中催化剂的结构被“精细”构建,大幅度提升催化活性,同时提高聚丙烯的立构规整度。重要的发展过程有三个阶段:(1)使用 δ 晶型的 TiCl_3 与 AlCl_3 共晶,再经 AlEt_2Cl 活化,催化剂的活性可以达到 $0.8\sim 1.2\text{ kg (PP)/g (Ti)}$,聚丙烯的等规度达到 $90\%\sim 94\%$,但是催化剂中Ti和Cl含量高,且生成一定量的无规聚丙烯,因此装置需要增加溶剂系统以及相关工艺,洗脱无规物和脱灰;(2)以此催化剂为基础引入醚类给电子体化合物,催化剂的活性提高至 $10\sim 15\text{ kg (PP)/g (Ti)}$,聚丙烯的等规度也升至 $94\%\sim 97\%$,聚丙烯工艺中不需要脱无规物,但是还需要脱灰工艺;(3)进一步将 TiCl_4 负载至 MgCl_2 载体上,基于Ti和Mg相近的离子半径(Ti^{4+} , 0.68 \AA ; Mg^{2+} , 0.65 \AA)以及 TiCl_4 和 MgCl_2 相似的原子晶体堆积,两者形成共晶(Ti处于表面),再引入内、外源给电子体化合物。这样,催化剂活性达到 $30\sim 60\text{ kg (PP)/g (Ti)}$,聚丙烯的等规度上升至 $95\%\sim 99\%$ 。每克催化剂中的Ti含量仅 $2\%\sim 4\%$,催化剂的稳定性也大大提高,因此生产装置既不需要脱灰,也不需要无规物洗脱工艺^[13-18]。

目前,全球聚丙烯的消费量仅次于聚乙烯,是第二大通用聚烯烃品种。聚丙烯除了使用传统的Ziegler-Natta催化剂生产外,近年来茂金属催化剂生产的聚丙烯产品(metallocene polypropylene, mPP)也备受关注,市场需求份额逐年增加,2008年全球茂金属聚丙烯的需求量为28.8万吨,2014年已超过50万吨^[19]。不论是Ziegler-Natta型聚丙烯还是茂金属聚丙烯,它们的结构在规整度方面都有很高的要求。高等规聚丙烯的合成需要对催化剂进行设计,在立体空间和电子结构方面对丙烯分子的链增长过程进行严格的位点控制。这种控制往往无法通过工艺实现。

相比于传统的Ziegler-Natta催化剂,茂金属催化剂有着更加精确的调控能力,这主要取决于茂配体的结构:一方面茂配体络合第四族的金属形成单活性中心;另一方面茂配体“规范”了单活性中心周围的立体空间几何,因而“规范”了丙烯分子在活性中心的配位插入链增长反应,产生高立构规整度的聚合物。意大利Montell聚烯烃公司Natta研究中心的Resconi形象地描述这种高立构规整性的聚合催化行为是“锁”和“钥匙”

的相互关联,即茂配体络合金属中心形成“锁”型空间,丙烯分子则以“钥匙”的形式插入,两者的相互配合因而“规范”了丙烯的链增长,生成特异性立体规整结构的聚丙烯^[20]。美国康奈尔大学的Coates指出这是一种完美的结构主导的技术发展水平^[21]。

茂金属催化剂体系的研究始于20世纪80年代,至90年代达到高峰,相应的工业化技术和应用得到实施和发展。到目前为止,也仍然有数量不少的专利以及期刊论文报道这方面的研究,这些研究更关注商业化的催化剂及其工业技术,同时催化体系也不仅限于聚丙烯的合成,其它如共聚合成聚烯烃弹性体以及齐聚制备高档润滑基础油等也可以基于这些催化体系。

已经有系列的综述对茂金属催化体系进行了多方面的研究,特别是美国化学会(American Chemical Society, ACS)旗下的*Chem. Rev.*杂志,在2000年邀请了当时该领域非常活跃的研究组撰写了系列评论,其中Resconi和Coates等^[20,21]探讨了催化剂中茂配体结构对聚丙烯产物的精确调控,美国科罗拉多州立大学的Chen和西北大学的Marks等^[22]合作研究了主催化剂和助剂之间的作用关联,德国Bayreuth大学的Alt等^[23]探讨了多种茂配体金属催化剂及其性能,德国马克斯普朗克研究所的Fink等^[24]和美国石油化学公司的Hlatky等^[25]研究了负载型茂金属催化剂的体系及性能。Stanford大学的Waymouth早在1998年对受限几何结构^[26]以及后来2002年非桥联旋转构型结构^[27]的茂金属催化剂及其性能进行了归纳总结。欧洲Elsevier旗下的*Coord. Chem. Rev.*杂志也于2006年组织了多个课题组进行深入探讨^[28-35]。德国汉堡大学的Kaminsky等^[36-40]发表了多篇综述,聚焦于高性能的茂金属催化剂以及应用。国内也有相关报道,主要简述现有催化体系的类型、产品牌号、生产工艺以及市场动向^[41-46]。这些研究以及迄今为止发表的论文和专利见证了茂金属聚丙烯催化剂的发展和应用。每一个研究小组的研究结果都有独立的陈述、理解、讨论以及结论等,这些或许相同或相似,也有可能相差很大甚至完全相异。那么从现在这个时间节点再回过头去审视这些研究和应用,对得到的结果以及相应的结论进行归纳,或许会给出相对清晰的、整体的以及理性的思考和认识。应该说,随着市场对聚丙烯树脂产品的更高要求,茂金属催化剂体系将承担着越来越重要的、不可或缺的作用。吉林大学的黄葆同和陈伟^[47]在他们编写的《茂金属催化剂及其烯烃聚合物》的一文中也引领性地阐述了这一观点。

茂金属催化剂是以金属与环戊二烯基及其衍生基团以 η^5 -键联的方式形成的化合物催化剂,金属通常为第四族的钛、锆和铪,它们需要在助剂的共同作用下用

于烯烃的聚合催化. 本文聚焦于丙烯聚合催化研究, 相应的茂金属催化剂主要有两类, 一类是桥联或非桥联双茂结构的催化剂, 另一类是桥联单茂结构(也称受限几何结构)的催化剂. 本文主要以时间为顺序, 以结构与性能的关联为主线, 对涉及到的茂金属聚丙烯催化体系、催化剂结构、反应条件、反应活性以及产物的结构规整性等进行详细的综述.

1 茂金属催化体系产生的聚丙烯的结构类型

聚丙烯树脂产品的应用依赖于本身的力学特性, 这些力学特性可分为刚性、柔性、弹性及其中间态特性. 本质上这些特性由分子结构决定. Coates^[21]在他的综述文章中, 对聚丙烯的结构进行了归纳, 总体上分为六种, 分别为等规、间规、混规、半等规、等规-无规嵌段共聚、无规结构的聚丙烯(图1). 迄今为止, 茂金属催化剂有数千种, 每一种催化剂都可以生产聚丙烯, 但是聚丙烯的结构是各不相同的; 同一种催化剂在不同的反应条件下生成聚丙烯的结构也不尽相同. 也就是说, 实际生产的聚丙烯, 它们的结构要远远复杂得多. 以等规聚丙烯为例, 等规度往往要低于理想的 100%, 这是因为在反应过程中, 丙烯分子的插入链增长往往会发生“错误”, 除了正常的 1,2-插入外, 还会发生 2,1-插入和 1,3-插入. Resconi 等^[20]和 Coates^[21]在各自的综述文章中都有详述, 并且认为这种“错误”插入与茂金属催化剂的对称性、环上取代基的立体空间效应、桥联基团的立体空间效应、反应条件等因素相关. 因此, 特别对于等规、间规、混规、含等规嵌段结构的聚丙烯, 往往含有一定程度的由“错误”插入导致的结构缺陷; 其它聚丙烯则因为“错误”插入的统计性行为也自然包含更多的结构缺陷性.

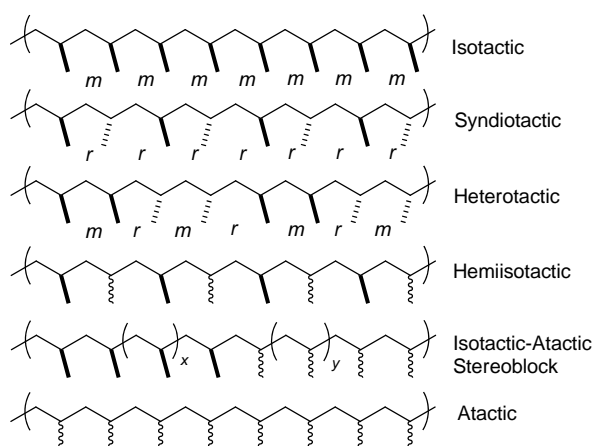


图1 按立构规整度降序的茂金属聚丙烯结构类型^[6]

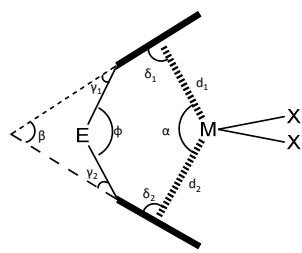
Figure 1 Common polymer tacticities in order of decreasing stereoregularity^[6]

规整结构的聚丙烯结晶能力强, 表现出力学刚性,

T_m 表观值高(mmmm 值为 100% 的等规聚丙烯的 T_m 值理论上最高可达到 186 °C^[48], rrrr 值为 100% 的间规聚丙烯的 T_m 值最高可达到 182 °C^[49], m 取自内消旋单词 mesomeric 的首个字母, r 取自外消旋单词 racemic 的首个字母)(聚丙烯的力学性能也与其分子量有关, 这里是指在满足分子量要求的前提下), 而力学刚性显然受缺陷结构片段的多寡影响. 当缺陷结构片段占据一定比例时, T_m 值会大大降低. 聚丙烯缺陷结构的产生主要决定于催化剂的结构. 如 Texas A&M 大学的 Carpentier 合作团队报道 C_1 对称、 Ph_2C 桥联茂锆催化剂, 合成的聚丙烯等规度 mmmm 值在 93.9%~95.2% 变化时, T_m 值降至 152 °C^[50]. 德国 Am Hubland 大学的 Erker 课题组^[51]使用非桥联茂锆催化剂制备聚丙烯的 mmmm 值在 24%~76% 间变化; 美国 Massachusetts 大学的 Chien 课题组^[52]用 C_1 对称、MeHC 桥联茂钛催化剂合成聚丙烯的 mmmm 值为 22.9%~38.0%; 美国 Stanford 大学的 Waymouth 等^[53]报道了非桥联 2-位苯基茚锆催化剂合成的聚丙烯, 当 mmmm 值在 27%~87% 时, T_m 值落在 43~139 °C 范围. 后面三种催化剂涉及到双立体结构选择性控制反应机理(后述), 因此生成的聚合链中含有等规和无规结构交替的序列片段, 结构缺陷多, 规整度变化大. 这种聚丙烯是结晶性和非结晶性共存的弹性体聚合物. 很明显, 这种弹性体结构特点完全不同于含支链结构的聚乙烯. 也有很多的茂金属催化体系被报道生成无规结构的聚丙烯, 由于结构的极度非规整性, 聚合物在力学方面呈现柔性. 同样这种柔性体结构也不同于含支链结构的聚乙烯. 由此可以看出, 茂金属催化体系的聚合行为要比传统的 Ziegler-Natta 催化剂丰富得多, 并产生更多结构类型的聚丙烯.

2 茂金属催化体系的对映位点和定向位点的结构控制特征

茂金属催化剂能够合成多种结构的聚丙烯, 本质上源于催化剂的结构调控. 第 4 族茂金属化合物中的金属中心呈 d^0 价层电子结构, 与周边的配体或基团键联形成“假四面体”配位几何(在双茂茂金属化合物中金属与两个茂环各呈 η^5 -型配位; 在单茂金属化合物中金属与一个茂环呈 η^5 -型配位, 同时也与桥联基团中的给体原子 σ -键联). 与茂配体的键联是稳定金属中心, 这种配位键联“保障”了金属中心的其它两个基团在助剂的作用下, 一方面形成空位, 允许丙烯分子的配位(此时形成金属阳离子型单活性中心态, 后述), 另一方面生成丙烯分子插入链增长反应的基团(通常是烷基或氢基). 从空间角度看, 双茂配体或单茂桥联配体“撑起”了金属中心引发丙烯分子聚合反应的空间几何(图 2).



M = Ti, Zr, Hf; E = R₂C, R₂Si, CH₂CH₂, etc.;
X = monoanionic group

图2 双茂环金属化合物的结构简图^[20]

Figure 2 General structure of a group 4 bent metallocene with the most relevant angles^[20]

Resconi^[20,54]和 Razavi 等^[55]分别对双茂金属化合物金属中心与茂环的键长和夹角(d_1 、 d_2 、 δ_1 、 δ_2 、 α)、两茂环平面的外延夹角(β)、桥基夹角(ϕ 、 γ_1 、 γ_2)等结构特点进行了定量讨论. 特别值得注意的是, 当茂环上接有取代基时, 取代基不仅在空间同时也在电子效应方面影响着金属中心. 取代基的电子效应如推电子或吸电子性质往往通过茂环影响到金属中心的电荷密度, 因而影响到 M—X 键的强度(图 2). 这会对聚合中经此键转换的链引发、链增长、链转移、链终止等反应速率产生影响(后述). 后者的动力学行为是评价反应体系活性大小的重要因素, 也是决定产物分子量以及分子量分布等的关键点. 同时, 取代基也会加强构筑聚合空间的立体结构刚性. 如 Karminsky 研究组报道的外消旋乙基桥联双茛结构的催化剂能够形成对映位点的空间几何, 控制丙烯的等规聚合, mm 值可达到 86%~91%^[56]; 德国 München 工业技术大学的 Spaleck 和 Herrmann 在茛环的 2-位和 4-位接上取代基后, 生成聚丙烯的 mmmm 值会升至 96%^[57].

构建金属中心的聚合反应空间几何是茂金属聚丙烯催化的核心. 那么, 要构建怎样的一个空间几何才能满足既对聚合反应活性也对产物微结构进行调控? 在回答这个问题时, 我们先看一下聚合反应过程. 聚合催化反应是指丙烯在金属中心配位, 随后插入到 M—X 键链增长, 其中还涉及到金属与聚合链末端基团间的抓氢作用(agostic interaction)以及 β -H(或 β -Me)消除、链基团转移反应等. 丙烯是一个潜手性分子, 插入 M—X 键后会形成间隔的手性碳原子中心(主要是指常规的 1,2-或 2,1-插入, 不指代 1,3-插入!). 这种手性中心在聚合链中的排列构成了聚合物的立体规整结构, 因而决定了产物的性能(图 1). 因此, 催化活性中心的本质取决于金属、茂环撑起的空间几何、与金属键联的链末端结构. 如图 3 所示, 如果每一个单体的插入方式决定于茂环撑起的空间几何, 我们称之为位点控制(site control); 当单体的插入方式决定于链末端结构时, 我们称之为链末端控制

(chain end control), 也称链末端诱导. 位点控制相当于丙烯分子的“进入”控制, 链末端控制则指的是丙烯分子的“出去”诱导. 茂环撑起的空间几何为丙烯分子的反应前后过程构筑了一个“通道”. Resconi 和其他研究人员通过对聚合物的谱学分析提出聚合链的异构化反应(如类似于丙烯分子的 1,3-插入反应), 这可能受链末端诱导的影响较大^[58,59].

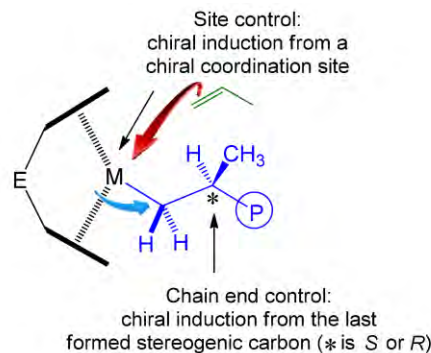


图3 聚合反应空间的位点和链终端控制的示意图^[20]

Figure 3 Structure of site control vs chain-end control modes^[20]

由此可以看出, 聚合反应空间可以由茂环撑起的空间几何来主导(或定制). 如果空间几何主导位点控制形成单一手性中心的排列(有 RRRR 或 SSSS 两种), 则会产生等规结构的聚丙烯; 如果位点控制形成手性中心 R 和 S 的交替排列(RSRRS), 则会产生间规结构的聚丙烯. 第二部分中述及的产生不同 mmmm 值的三种茂金属催化剂, 实际上是对映位点和链终端双立体选择性反应共同控制、交替变化的结果, 最后给出的是等规-无规嵌段共聚结构的聚丙烯. 同样, 空间几何的不同也可以产生其它不同结构的聚丙烯(图 4).

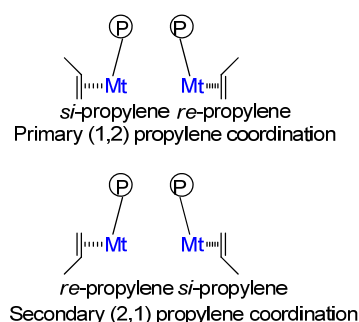


图4 丙烯分子与茂金属中心作用的四种可能方式^[20]

Figure 4 Four possible interaction and then insertion modes of a prochiral propylene into the Mt-growing chain bond^[20]

Resconi 等^[20]在总结前人大量研究的基础上, 提出了聚合反应空间几何的催化行为是“锁”和“钥匙”的相互关联(图 5). 当形成催化活性中心时, “假”四面体配位几何的金属中心被两个茂环和增长链占据, 留下的空间供丙烯分子作用. 如果两个茂环的空间几何作用很

微弱或不显现时, 显然丙烯可以从四个方位与中心金属作用(图 4). 这种作用的结果导致丙烯单元在聚合链上的无规则排列, 也就是说生成的聚丙烯既定向无规也立体旋光无规. 无位点控制即非选择性位点控制. 如果两个茂环的空间几何能够控制丙烯分子从两个方位与中心金属作用(指图 4 中的 1,2-插入方式)(如果将金属中心与两个茂环和增长链的作用键视为类平面, 那么这可看作在平面上下的两种作用方式!), 这是定向位点选择性作用方式. 由于这两种作用方式几率相等, 但又是随机的, 因此生成的聚丙烯是定向规则的, 但是聚合物呈无规结构, 亦即立体对映无规. 如果丙烯分子只能从一个位点与中心金属作用, 这种作用无疑既是定向位点也是对映位点控制的, 生成的聚丙烯呈等规结构. 值得注意的是, 如果丙烯分子从两个方位与中心金属作用, 但遵循相同的对映位点控制, 结果与一个位点的控制相同. 如 Brintzinger 和 Karminsky 报道的外消旋乙基桥联双四氢茛苕催化体系^[56], 丙烯分子可以从两个方位与锆作用, 这种作用可视为聚合增长链在反应中围绕着锆中心的“来回跳跃”过程(back-skip process)^[60,61], 结果生成高等规度的聚丙烯.

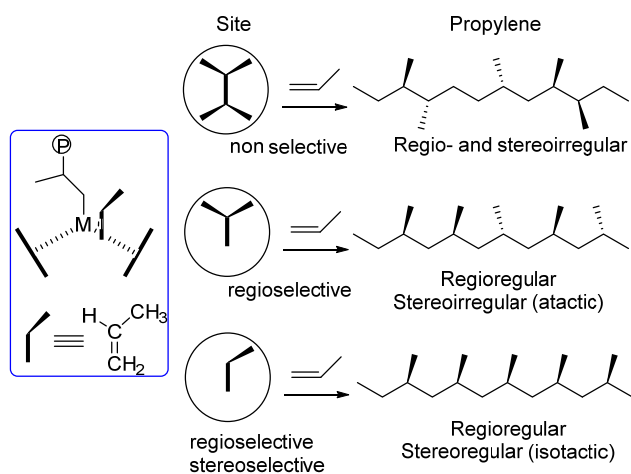


图 5 聚合反应空间“锁”和“钥匙”的相互关联简图^[20]
Figure 5 The Key-in-the-Lock model: one Lock, one Key^[20]

迄今的报道结果显示, 茂环的结构有上千种. 那么, 这些茂环撑起的空间几何在主导丙烯的聚合行为方面有没有规律性可循? Ewen、Kaminsky 等在这方面做了很多工作. 他们报道了系列的具有立构选择性控制的茂金属催化剂以及催化结果, 依据这些结果可以总结出称为“Ewen 的对称性规则”^[20,62]. 如图 6 所示, (1)当茂金属化合物呈 C_{2v} 、*meso*- C_s 对称(*meso* 指代 mesomeric)或者高度可变结构时, 往往产生非选择性聚合; (2) C_2 -或 C_1 -手性结构诱导缺乏或弱到难以有效时, 会产生无规

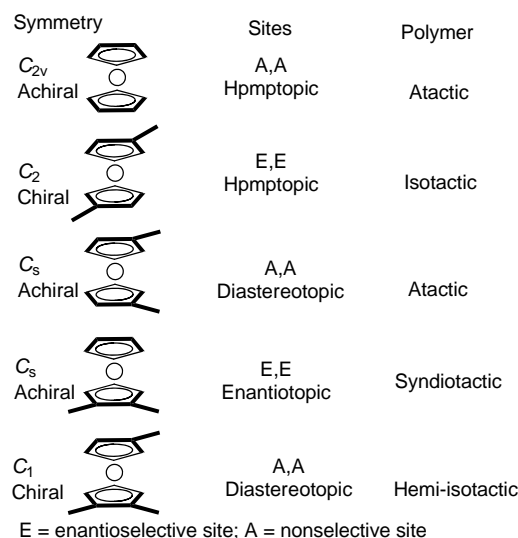


图 6 茂金属结构对称性及其立体控制^[20]

Figure 6 Steric control as a function of metallocene symmetry^[20]

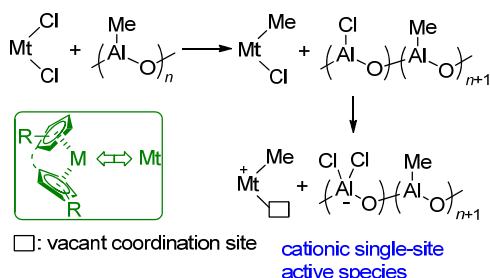
或接近无规的聚合物; (3)非手性、 C_{2v} 对称非桥联(如 Cp_2ZrCl_2)和由此衍生出的任何烷基取代的缺乏立体刚性的(如 $(MeCp)_2ZrCl_2$ 和 Ind_2ZrCl_2)茂金属化合物、桥联的立体刚性且 C_{2v} 对称(如 $Me_2Si(Cp)_2ZrCl_2$ 和 $Me_2Si(Me_4Cp)_2ZrCl_2$)茂金属化合物、非手性 *meso*-结构茂金属化合物(如 *meso*- $C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$ 和 *meso*- $C_2H_4(H_4Ind)_2ZrCl_2$), 容易生成真正无规立构的聚丙烯; (4)大茂环结构如 $C_2H_4(Flu)_2ZrCl_2$ 和 $Me_2Si(Flu)_2ZrCl_2$ 类型的茂金属化合物会得到高分子量的无规聚丙烯; (5) C_2 -手性结构调控能力强的茂金属化合物控制得到等规聚丙烯; (6) C_1 -手性结构调控能力强的茂金属化合物控制得到半等规聚丙烯; (7) C_s -手性结构调控能力强的茂金属化合物控制得到间规聚丙烯. Coates 则在位点和链终端控制方式的前提下探讨了茂金属化合物不同对称性产生不同结构聚丙烯的结果^[21].

3 茂金属催化体系的分子聚合反应过程

茂金属催化反应体系包含催化剂和丙烯底物, 如果体系洁净度不高或者为了提高体系的洁净度, 还会加入烷基铝化合物作为除杂剂(溶剂起反应媒介的作用, 即使部分溶剂参与配位, 这里不作为反应物考虑). 催化剂由主催化剂和助剂组成(两者的作用已经有很多文献综述^[22]), 主催化剂是茂金属化合物, 而助剂主要是烷基铝或含氟芳基硼化合物. 烯炔聚合催化属于链式聚合反应, 反应过程由系列基元反应组成. 茂金属催化丙烯聚合得到的产物结构复杂, 从基元反应的角度予以剖析, 有助于解析第 5 部分论述的各种催化反应体系以及产物结构的控制.

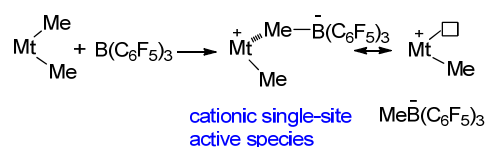
3.1 活性物种的形成和链引发反应

链引发反应包括催化活性物种的生成和与丙烯分子的反应. Scheme 1 示意常见的茂金属氯化物在甲基铝氧烷(methylalumoxane, MAO)的作用下经过基团交换并被攫取形成单活性位的阳离子物种. 尽管 MAO 的结构至今未被解析, 但是从反应的结果可以推测该活性物种的基本功能, 只是该物种与抗衡阴离子之间是否存在作用一直不明确. Marks 等^[63,64]早在 1991 年通过 X 射线单晶衍射解析了茂金属化合物与 $B(C_6F_5)_3$ 反应后产物的结构 $[(1,2-Me_2C_3H_3)_2ZrMe]^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$, Scheme 2), 该结构明确揭示助剂攫取金属中心的基团后形成催化活性物种, 同时阳离子和阴离子之间保持攫取基团后的弱的相互作用. 后来也有很多文献报道类似的结构^[65-69]. Marks 和 Carpentier、Kirillov 等^[65,66]也进一步探究这种作用对聚合反应包括活性以及产物的分子量及其微结构的影响. 可以明确的是, 这种作用在引入丙烯分子后会被其与中心金属的配位反应取代. Scheme 3 显示丙烯分子通过 1,2-插入的方式形成单体增长活性中心. 该过程包含丙烯分子的配位和插入两步反应. 计算表明丙烯分子在中心金属的配位需要吸收比乙烯分子高 2~3 kcal/mol 的能量^[70-77]. 但是, 该值受茂配体的空间位阻影响. 在含抓氢作用^[70,78-82]的 $[H_2C(Ind)_2Zr^iBu]^+$ 中, 吸收能量达到 12.7 kcal/mol; 而在 $[H_2C(3-iBuInd)_2Zr^iBu]^+$ 中, 吸收能量为 6.6 kcal/mol^[20]. 这些能值不是很高. 表观上阳离子活性物种的强 Lewis 酸性促进了烯烃分子的配位反应. 但是多数计算结果确定有能垒作用, 这可能与中心金属的配位几何相关. 在被攫取一个基团形成阳离子活性中心时, 中心金属一方面变成“假”三配位平面几何, 这种配位几何必然会导致金属的抓氢作用. 显然丙烯分子的配位需要克服这种抓氢作用, 也就需要吸收一定的能量(抓氢键能一般在 2~11.2 kcal/mol)^[70,74,78-82].

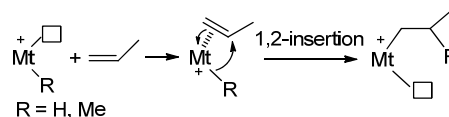


图式 1 茂金属氯化物在 MAO 作用下形成催化活性中心
Scheme 1 Formation of the catalytically active species interacted between the metallocene dichloride and MAO

前述图 4 示意丙烯分子有四种插入方式, 1,2-插入属初级插入, 而 2,1-插入属二级(或次级)插入(一些研究结果也发现 1,3-插入反应方式^[20,21,58], 由于牵涉到差向



图式 2 茂金属甲基化物在硼助剂作用下形成活性中心
Scheme 2 Formation of the catalytically active species interacted between the metallocene dimethyl and $B(C_6F_5)_3$



图式 3 丙烯分子与茂金属活性物种的配位插入反应
Scheme 3 Coordination-insertion reactions of propylene into the catalytically active center

异构化重排等复杂性, 这里不作讨论), 通常 1,2-插入是主要反应方式, 一方面这种方位与茂配体空间位阻的排斥作用小, 另一方面丙烯分子甲基推电子作用使得烯基双键产生极化, 端基碳有较高的电荷密度, 因而易于与电正性中心金属的键联. 相比而言, 2,1-插入在这些方面略显劣势. Morokuma 等^[78,83-86]通过量化计算发现 1,2-插入能垒约为 10~16 kcal/mol, 比乙烯分子能垒高 3.0~6.0 kcal/mol. 而 2,1-插入的能垒又较 1,2-插入高 3.0~4.6 kcal/mol^[87,88]. 在这些能垒的计算中, 处于阳离子态的中心金属的抓氢作用需要考虑进去, 这种抓氢作用是基于 d^0 态中心金属强的 Lewis 酸性, 抓氢作用有助于稳定金属活性中心态.

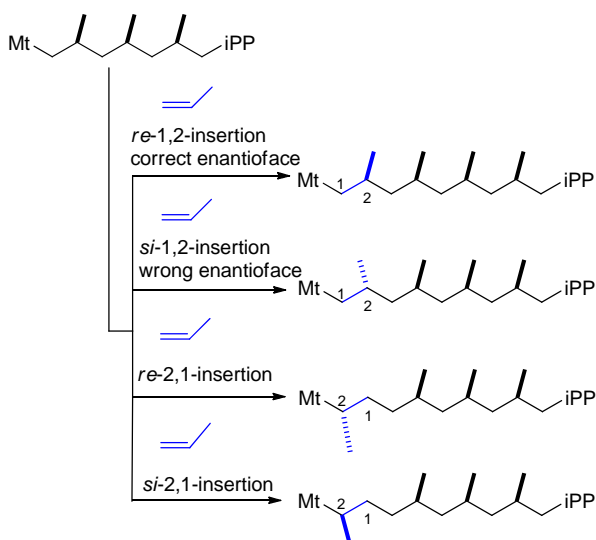
值得注意的是, 在单分子的 β -H 消除链释放以及使用 H_2 为链转移剂时, 会产生氢负离子基物种. 该物种的反应性要高于金属烷基物种. 计算表明 $[Cl_2ZrCH_3(ethene)]^+$ 比 $[Cl_2ZrH(propene)]^+$ 稳定, 因为前者解离形成 $[Cl_2ZrCH_3]^+$ 和乙烯的能量较后者形成 $[Cl_2ZrH]^+$ 和丙烯低约 18 kcal/mol^[89]. 由于金属氢负离子基的高反应活性, 在反应体系加入 H_2 常会提高聚合反应速率. 这实际上提高的是单体初始插入反应速率. 但是使用 H_2 为链转移剂则是基于金属烷基链与 H_2 的反应, 因此该反应势必会影响到产物的分子量(不管在多相还是茂金属均相催化体系中, 分子氢通常被用来调控聚烯烃的分子量)^[90-97]. 如何在氢调下控制生成高分子量的聚丙烯是重要的工艺调节过程. H_2 的加入对聚丙烯分子量的影响取决于 H_2 浓度、聚合温度、催化剂类型以及单体浓度等.

3.2 链增长反应

丙烯分子的插入反应意味着碳碳双键转化为单键, 其间伴随着键能的释放, 该能量会被体系吸收用于随后丙烯分子的连续插入链增长反应, 因而链增长是很容易进行的反应, 相应的反应能垒预测在 0~5 kcal/mol

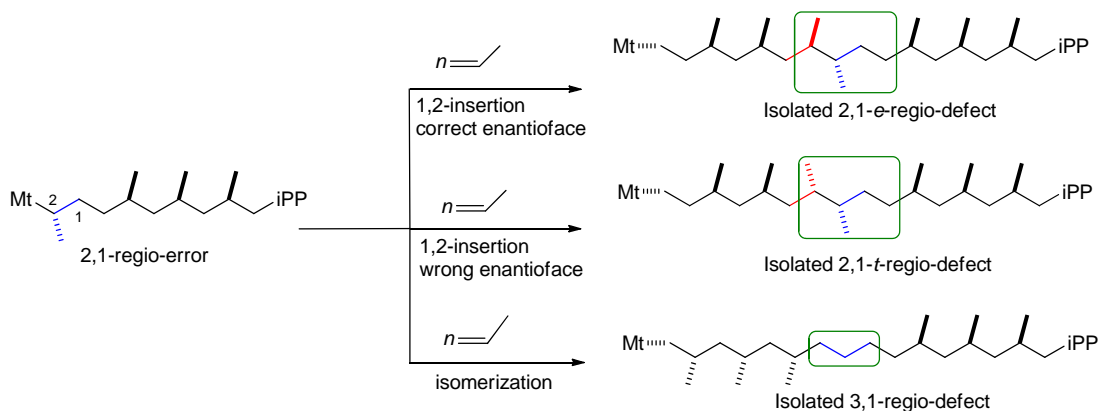
内^[98,99]. 这种能垒量度在反应动力学方面显示较低的值, 往往难以测量. 在工业聚合反应生产中, 计算机控制系统会出现很明显的体系换热变化, 对应的是链增长过程中的强放热效应, 本质上是化学键转换时能量的释放. 这点可以从经验上来判断反应进行的程度.

链增长反应中特别重要的是缺陷结构的产生. 以 Scheme 4、Eq. 1 和 Scheme 5 中等规聚丙烯缺陷结构产生为例, 受对映位点选择性控制, 丙烯分子有 *re*-1,2-、*si*-1,2-、*re*-2,1-、*si*-2,1-插入四种方式, 反应能垒主要取决于前两者. 控制这两者中的一种进行时, 反应产生完全等规的聚丙烯; 当发生这两者中的另一种插入方式时则产生缺陷, 我们称之为对映位点插入“错误”, 这种缺陷称之为立体结构缺陷(stereo-defect). 后两者进行的插入方式也同样产生缺陷, 我们称之为错误定向位点插入, 这种缺陷称之为定向结构缺陷(regio-defect, Scheme



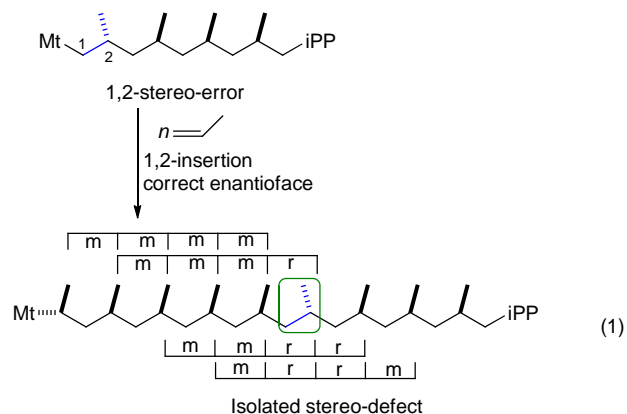
图式 4 等规聚合过程中丙烯插入的四种情形^[58]

Scheme 4 Four types of propene insertions into a primary isotactic growing chain on a stereoselective chiral metallocene active metal center.^[58]



图式 5 等规聚合中 2,1-插入“错误”产生的结构缺陷^[58]

Scheme 5 Three possible regiodefects generated by a 2,1-regioerror in the isospecific chain growing.^[58]

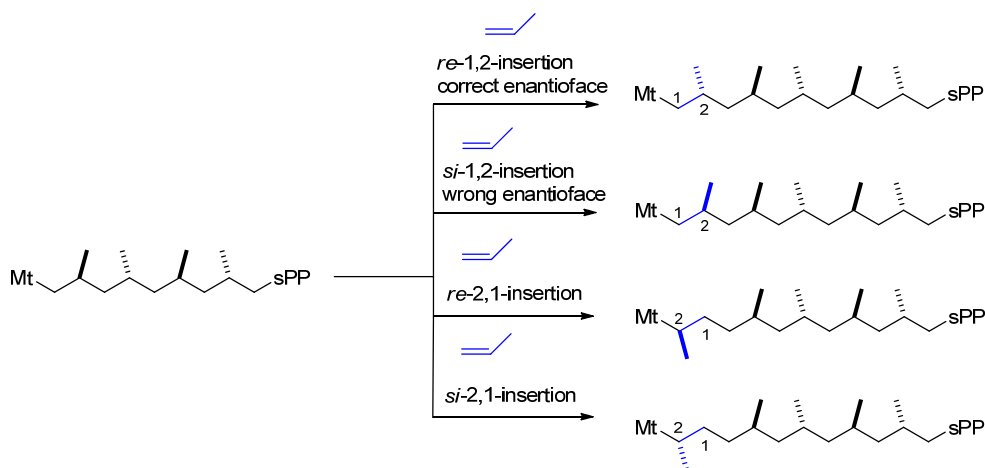


5 中显示 2,1-*e*-regio-defect 和 2,1-*t*-regio-defect, 这种缺陷结构易重排, 结果称之为 3,1-regio-defect).

在错误插入后, 由于对映位点控制, 丙烯分子需要恢复到正常插入方式. 相对于非缺陷结构的 *mmmm* 表达符号, 缺陷结构符号多了 *mmmr*、*mmrr*、*mrrm*, 且数值上 $[mmmr] = [mmrr] = 2[mrrm]$. Scheme 6 和 Eq. 2 显示的是间规聚合中缺陷结构的产生, 相应的在非缺陷符号 *rrrr* 中增加了 *rrrm*、*rrmm*、*rmmr*, 数值上 $[rrrm] = [rrmm] = 2[rmmr]$. 很多文献报道用三元组符号表示, 原理相同, 但是五元组数值更精确^[100~107].

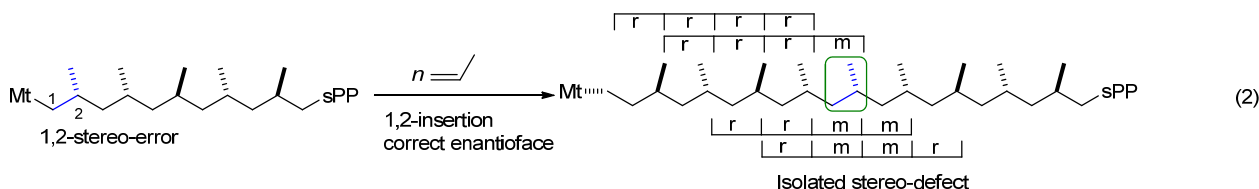
3.3 链释放反应

在链增长过程中, 增长链会发生 β -H 消除或迁移反应^[20,21,108], 因而释放出聚合产物, 同时会产生新的活性中心. 表观上看, 这是链终止的过程, 但是新的活性中心会重新引发反应, 聚合反应并没有终止, 因此用链释放作为链增长后的基元反应更科学. β -H 消除反应可视为 α -烯烃分子插入到 M—H 键反应的逆反应. 计算发现, 乙烯插入 M—H 键反应的能垒约 3 kcal/mol, 而丙烯、丁烯等长链 α -烯烃插入反应的能垒会相应更高, 约需 10~20 kcal/mol^[73,74,109,110]. 此外, 从热力学角度考虑, 链增长反应是将定量的丙烯在一定的反应温度下“规



图式 6 间规聚合过程中丙烯插入的四种情形

Scheme 6 Four types of propene insertions into a primary syndiotactic growing chain on a stereoselective chiral metallocene active metal center



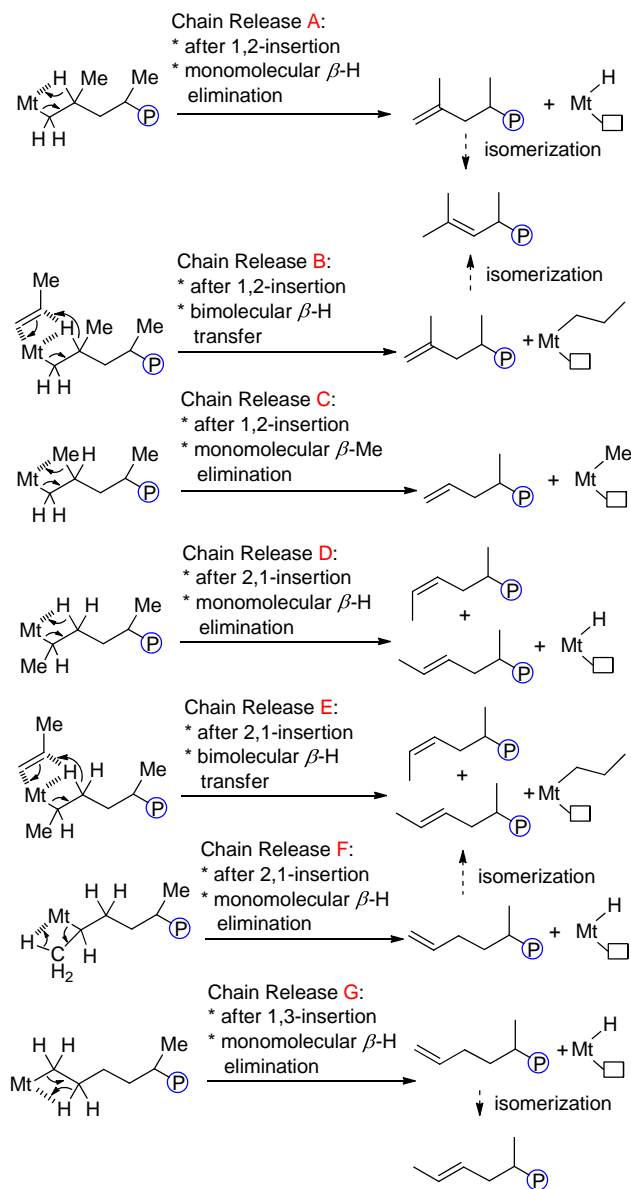
范”成链，是一个体系熵不断降低的过程，因此体系的焓变是随着链增长反应不断变大。这些均说明 β -H消除反应会随着链增长反应的不进行变得容易发生。但是，由于丙烯分子的配位、插入链增长需要能量，同时反应体系与所处的外界环境也存在热交换，因此，在整个体系中 β -H消除反应会与链增长反应相竞争。聚合反应的动力学显示，动力学链长可表达为链增长与链消除速率之比，控制两者的速率比，可以控制聚合物的分子量。从生成满足分子量要求的聚合物结果看，链增长速率表观上远大于链消除速率。

链释放得到的聚合物具有明确的链末端结构，但是由于聚合物的超长链结构，往往测试的谱学如核磁共振、红外等给出很微弱或难以判别的信号。尽管如此，链末端结构的解析有助于理解上面提及到的基元反应特征。Resconi等^[58]针对丙烯聚合链释放反应进行了归纳。如Scheme 7所示，1,2-插入后的链释放有三种可能性：(A)单个分子链 β -H消除给出 $\text{CH}_2=\text{CMe}(\text{P}_{n+1})$ 端基聚丙烯(P_{n+1} 为聚合链)；(B)丙烯分子和分子链双分子 β -H迁移给出 $\text{CH}_2=\text{CMe}(\text{P}_{n+1})$ 端基聚丙烯；(C)单个分子链 β -Me消除给出 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{P}_{n+1})$ 端基聚丙烯。(A)和(B)中的 $\text{CH}_2=\text{CMe}(\text{P}_{n+1})$ 端基容易发生重排生成 $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCMeH}(\text{P}_n)$ 。这三种端基结构已经有文献通过 ^{13}C NMR谱数据证实。(B)可以分解成(A)和丙烯分子的M—

H键插入反应，但是建模计算表明该反应是能量许可的。2,1-插入后的链释放也有三种可能性：(D)单个分子链 β -H消除给出 $\text{cis-MeHC}=\text{CH}(\text{P}_{n+1})$ 和 $\text{trans-MeHC}=\text{CH}(\text{P}_{n+1})$ 端基聚丙烯；(E)丙烯分子和分子链双分子 β -H迁移给出 $\text{cis-MeHC}=\text{CH}(\text{P}_{n+1})$ 和 $\text{trans-MeHC}=\text{CH}(\text{P}_{n+1})$ 端基聚丙烯；(F)单个分子链端基Me的 β -H消除给出 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{P}_{n+1})$ 端基聚丙烯。其中，F中的 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{P}_{n+1})$ 容易重排成D和E中的 $\text{trans-MeHC}=\text{CH}(\text{P}_{n+1})$ 。1,3-插入后的链释放仅有单分子链的 β -H消除反应，给出 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{P}_{n+1})$ 端基聚丙烯(G)，该端基可重排为 $\text{trans-MeHC}=\text{CH}(\text{P}_{n+1})$ 。

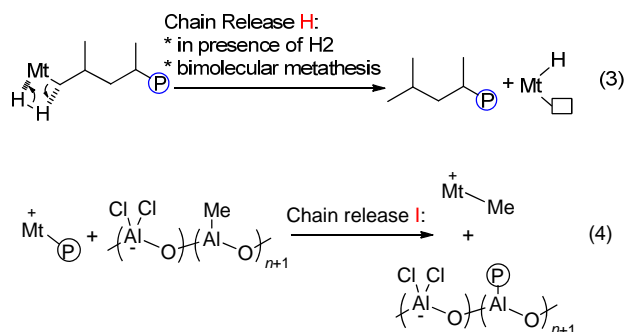
在临氢状态下，链释放可看作是分子链与 H_2 的双分子复分解反应，得到 $\text{Me}_2\text{CH}(\text{P}_{n+1})$ 端基聚丙烯(H, Eq. 3)^[111-117]。与前者的链释放反应相比，该端基为饱和基团，是一个真正的“死”聚合物。

此外，当使用烷基铝如MAO、TMA等助剂时，聚合链容易发生向这些助剂的链转移反应，同时会攫取助剂中的一个烷基回至金属中心(I, Eq. 4)。转移后的聚合链在质子的作用下解离生成饱和端基的聚丙烯。很多聚合结果证明，这种链释放反应容易发生，结果往往导致生成达不到预设分子量的聚合物。因此，要控制生成一定分子量的聚丙烯，在选用烷基铝助剂时需要慎重考虑。



图式 7 聚合链释放的反应类型

Scheme 7 Types of chain release reactions



3.4 链终止反应

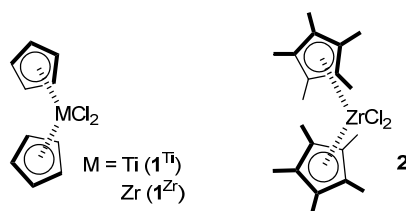
茂金属催化的聚烯烃反应的终止是指催化活性中心停止反应,同时释放出聚合产物.实验室研究中通常加入抑制剂如盐酸化的醇溶液来终止反应,工业上通常

用水蒸汽处理产物,相应的助剂以及茂金属活性中心均被转化为非活性组分.大量的研究也表明,随着反应的进行,反应速率会在经过峰值后下降.一方面原料杂质致使催化活性中心失活,另一方面发生其它的副反应.考虑到活性中心发生链增长反应时应满足两个最基本功能,即允许烯烃分子的配位以及进一步的插入反应.如果这两个反应被阻止了,相应的反应也因此而终止. Busico 等^[93]猜测有超过 90%的活性中心,由于丙烯分子的 2,1-插入导致失活,但是很多化学家并不认同这个观点.也有人认为活性中心发生二聚^[118],致使丙烯分子的配位反应无法进行. Chen 和 Marks 在他们的综述中详细阐述了助剂与主催化剂之间的复杂反应^[22],这里不再赘述.

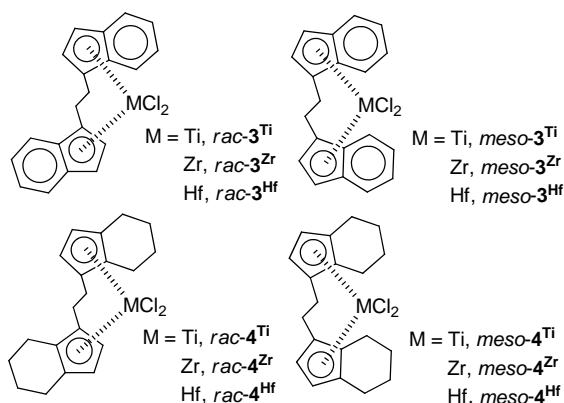
4 茂金属催化剂体系及其丙烯聚合性能调控

迄今为止,已经有数千个茂金属催化剂及其体系被报道,研究内容包括催化剂的合成、结构和谱学表征、催化剂性能测试、聚烯烃产物的结构与物性测试、机理研究、理论模拟研究、工业用负载化探究、大型工业装置的运行等等,内容多且繁杂.本文立足于催化剂的结构与丙烯聚合反应的性能,在阐述催化活性以及产物规整度的过程中仔细讨论关联成因;同时本文在时间主线下剖析催化剂体系的发展态势,期许该领域的工作者在实际应用中选择合适的催化体系,进行深度的开发和革新.

1960年, Hercules Powder 公司的 Breslow^[119]在专利中提及茂金属锆化合物可以催化乙烯聚合. 1973年, Technische Chemie der TU Munchen 学院的 Reichert 和 Meyer 报道^[120], $Cp_2TiEtCl/AlEtCl_2$ 体系含少量水时乙烯聚合活性增加. 1975年, Breslow 等^[121]也揭示当 Cp_2TiCl_2 (1^{Ti})/ $AlMe_2Cl$ 体系加入少量水时乙烯的聚合活性得到极大提高. 德国汉堡大学的 Kaminsky 和 Sinn 等^[122]隔年研究证实是 $AlMe_3$ 或 $AlEt_3$ 在少量水处理后,促进 Cp_2TiX_2 (X 为 Cl 和/或烷基)高活性催化乙烯聚合,活性达到 $400\text{ kg (PE)/g (Ti)}\cdot\text{h}$. 1980年, Kaminsky 等^[123]通过控制三甲基铝的水解反应合成了甲基铝氧烷 (methylalumoxane, MAO). 这是一种新型的助剂,高效促进 Cp_2TiMe_2 和 Cp_2ZrMe_2 催化乙烯聚合.



应该说甲基铝氧烷助剂的合成推动了茂金属催化剂的快速发展. 1984年, Exxon 化学公司塑料技术分部的 Ewen^[124]利用硫酸铜结晶水合物水解三甲基铝的方法, 制备了 MAO(含 1:1 的 MAO 和 AlMe_3). 他考察发现, $\text{Cp}_2\text{TiPh}_2/\text{MAO}$ 体系(Cp_2TiPh_2 由美国 North Dakota 大学 Summers 和 Uloth^[125]于 1954 年报道制备)催化丙烯以链终端控制的方式聚合, 生成立体嵌段结构的聚丙烯, 最好的反应活性在甲苯溶剂中 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 下取得, 为 $12.7\text{ kg (PP)/g (Ti)\cdot h}$. Cp_2ZrCl_2 ($\mathbf{1}^{\text{Zr}}$)/MAO 和 Cp^*ZrCl_2 ($\mathbf{2}$)/MAO ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, 图 14)体系也以链终端的方式控制丙烯聚合, 前者在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下取得 $4.85\text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}$ 的活性; 后者在相同温度下的活性为 $3.59\text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}$, $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 时降至 $0.10\text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}$. 他们进一步研究发现 $56\% \text{ rac-CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ (rac-3^{Ti}) + $44\% \text{ meso-CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ ($\text{meso-3}^{\text{Ti}}$)/MAO (rac 指代 racemic, meso 指代 mesomeric)体系催化得到 63% 等规和 37% 无规结构混合的聚丙烯, 其中等规 PP 是基于前者外消旋桥联手性配体钛化合物对映位点控制链增长的方式生成(这种钛混合物由德国 Konstanz 大学的 Brintzinger 研究组于 1982 年报道合成^[126]).



随后在 1985 年, Brintzinger 组^[126,127]合成并分离出外消旋结构的乙基二(四氢茛基)锆化合物 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (rac-4^{Zr}), 美国麻省理工大学 Buchwald^[128]后来报道该化合物以及氢和甲基化物的高效合成方法, 美国 Colorado 州立大学的 Rappé 组^[129,130]对该催化体系的聚合调控行为进行了理论研究, Kaminsky 组则报道了 rac-4^{Zr} /MAO 催化丙烯聚合的性能^[56]. 在甲苯溶剂中, 液态丙烯的聚合反应活性以及产物的分子量和规整度受温度的影响很大, 低温下反应活性很低, 但是聚合物的分子量和等规度都较高. 在 $-0\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 最高 $[84.43\text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}]$ 和最低 $[0.88\text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}]$ 活性相差近两个数量级, 平均分子量 M_n 最高(30.0 万道尔顿)和最低(1.2 万道尔顿)值也相差 25 倍. 相比较而言, 聚合物的分子量分布(PDI, M_w/M_n)

变化不大, 在 $1.9\sim 2.6$ 内变化, 等规度 mm 值在 $86.0\sim 91.0$ 内. rac-3^{Zr} 和 $\text{meso-3}^{\text{Zr}}$ 的单晶结构由 Natta 研究中心的 Piemontesi 和 di Milano 大学的 Sironi 两个课题组于 1995 年合作解析^[131]. rac-3^{Zr} /MAO 的活性要好于 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ 体系^[123], 与非均相负载型催化剂相当, 且聚丙烯的分子量分布窄, 远低于工业级催化剂生产的聚丙烯的值(该值至少在 5 左右)^[132,133]. 日本先进材料技术研究所的 Soga 引入杂多酸, 使用三甲基铝为助剂, 也能与 rac-3^{Zr} 作用形成高活性的催化体系, 聚丙烯产物的等规度达到 $91.4\% \text{ mmmm}$ ^[134].

光活性的茂金属催化剂催化潜手性的丙烯单体聚合应该生成光活性的聚丙烯^[125]. 但是 Kaminsky 组合成的等规聚丙烯并没有光活性^[135]. 因此, 1987 年瑞士联邦工学院的 Pino 课题组^[136]选择 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ 体系, 在临氢状态下研究丙烯的催化聚合, 希望基于 H_2 分子的“切割”作用, 产生一定的具有光活性的齐聚产物, 来验证光活性催化剂的作用. 反应在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 甲苯溶剂中氢压 $100\sim 400\text{ kPa}$ 下进行, 72 h 后得到 288.5 g 聚丙烯, 其中固态聚合物 230.2 g , 液态齐聚产物 58.3 g , 总活性约 $0.40\text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}$, 产物分子量在 $155\sim 17000$ 道尔顿范围内. 不论是聚合物还是齐聚物, 都有很高的等规度($90\%\sim 100\%$). 反应以氢化方式终止, 而不是 $\beta\text{-H}$ 消除. 经 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 谱学以及旋光度的分析, 齐聚产物具有一定的光活性.

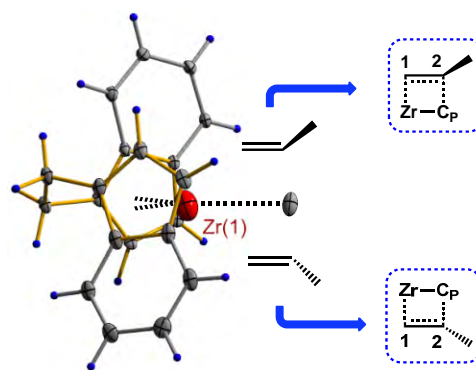


图 8 $[\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrMe}]^+$ 与丙烯分子作用示意图
Figure 8 Possible interaction ways of propylene with $[\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrMe}]^+$

对于外消旋结构的锆催化剂如 rac-3^{Zr} , 美国 Chicago 大学的 Jordan 组^[137,138]于 2004 年使用复杂的拆分手段合成并分离出 R,R 和 S,S 构型的两种催化剂. 2007 年美国科罗拉多州立大学 Chen 研究组^[139]借用此方法合成了相应的 R,R 和 S,S 构型的锆烯醇酯基催化剂, 用于丙烯酸酯类极性单体的聚合. 他们的研究结果认为, 只有使用大位阻基团的单体分子, 才会催化生成光活性高的聚合物, 因为生成的聚合物需要借助基团的位阻效应方能“保持”手性链的螺旋式结构, 低位阻效应往往因

体系分子的复杂作用无法“保持”这种结构的序列规整化致使光活性消失. 使用 *R,R* 和 *S,S* 混合构型的外消旋催化剂则会催化生成光活性抵消的聚合物. Pino 等^[136] 能够观察到齐聚产物的光活性, 可能是由于临氢状态下生成了外消旋结构不同比例的产物, 文章中也提及这一点.

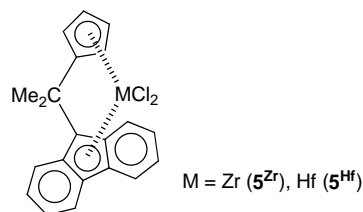
这里有必要提及, Natta 负载型工业用钛系催化剂通常使用 H_2 对聚丙烯的分子量进行调聚, 同时也发现加入控制量的 H_2 有助于提高反应活性^[90,91]. H_2 与 $Zr-C_{chain}$ 反应直接生成 C 链产物和新的 $Zr-H$ 活性中心, Pino 也认为该反应速率要远大于 β -氢消除的反应速率.

外消旋结构的乙基二茛催化剂调控生成等规聚丙烯, 本质上基于 C_2 对称性结构的“规范”作用; 而 C_{2v} 对称性内消旋结构的催化剂如 *meso-3^{Zr}* 和 *meso-4^{Zr}* 则诱导生成无规结构的聚丙烯. 如图 8 所示, 在外消旋结构的乙基二茛催化剂活性物种与丙烯分子的作用(仅考虑 1,2-插入反应)中, 丙烯单体进入锆活性中心的位点区域有上下两个方位^[20], 无论以哪一种方式作用, 形成的四元环过渡态结构是相同的, 因此丙烯插入后成链的 C_2 原子构型是相同的, 由此得到的增长链呈等规结构. Resconi 在他的综述中认为这种方式是“一把锁”(锆催化剂)和“一把钥匙”(丙烯单体)的“卡扣”式作用, 具有立体、定位选择性的链增长调控作用, 因而将这种方式称为对映位点控制聚合模式^[20]. 进一步可以看出, 乙基桥联起了很好的限定作用, 保持了 C_2 轴对称性结构. 非桥联的双茂金属催化剂由于茂环的旋转, 要保持 C_2 轴对称性则困难得多.

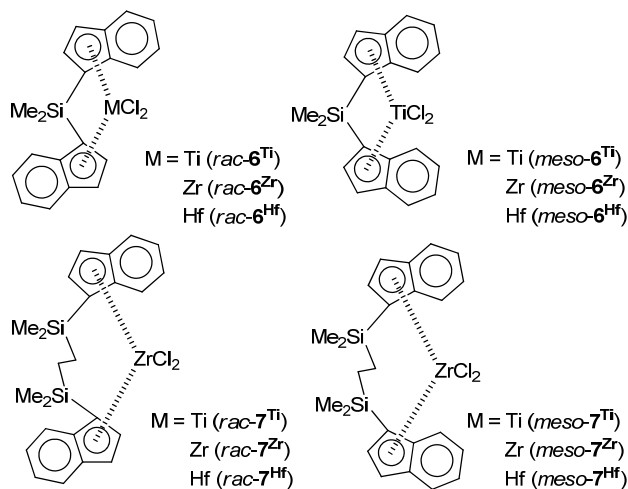
同年, 转到 Fina 石油化学品公司的 Ewen 和美国 Alabama 大学的 Atwood 小组合作^[140], 合成了钪化合物 *rac-CH₂CH₂(Ind)₂HfCl₂* (*rac-3^{Hf}*)和 *rac-CH₂CH₂(H₄Ind)₂HfCl₂* (*rac-4^{Hf}*), 它们与 MAO 组成的体系在 50 °C 甲苯溶剂中的反应活性分别为 293.78 和 99.75 kg (PP)/g (Hf)·h, 后者在 80 °C 时活性提高至 381.47 kg (PP)/g (Hf)·h, 生成 PP 的 PDI 值很窄(2.2~2.4), 熔点在 127~142 °C 内变化. 进一步比较发现, 茂环到中心金属的键长是 $Zr > Hf \gg Ti$, 金属与增长链碳原子间的 σ 键能也倾向于 $Zr > Hf > Ti$. 理论上讲, 较低的 Ti-C 键能有利于丙烯的插入反应, 因而 Ti 催化剂的活性最大. 但是 Ti(IV)活性中心只在低温下有较好的稳定性, 在较高温度时容易被还原为 Ti(III), 因此活性大大变低, 这与负载型的钛催化剂不同. 不过, 意大利 di Salerno 大学的 Zambelli^[141] 也分别对 $CH_2CH_2(Ind)_2TiMe_2/MAO/^{13}C-AlMe_3$ 和 $CH_2CH_2(Ind)_2TiMe_2/MAO/^{13}C-AlMe_3/ZnMe_2$ 体系进行了考察, 他们认为手性桥联茂钛催化剂对丙烯等规结构的调控方式与负载型钛催化剂相似, 但是没有探

讨钛的氧化态变化.

1988 年, Ewen 组^[142]合成了异丙基桥联的 Cp 和 Flu 锆和钪化合物 $Me_2C(Cp)(Flu)MCl_2$ ($M = Zr$ (5^{Zr}), Hf (5^{Hf})). $5^{Zr}/MAO$ 的反应活性随着温度的升高而增加, 至 60 °C 时达到最大值 1690 kg (PP)/g (Zr)·h (为 25 °C 时的 6.1 倍), 但是生成以间规结构为主的聚丙烯(*rrrr* 为 76%~86%); 而且聚丙烯的分子量随着温度的升高而降低. $5^{Hf}/MAO$ 的结果与此类似, 但总体上要差于 $5^{Zr}/MAO$.

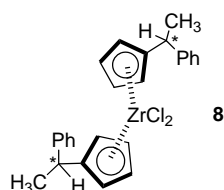


1989 年, 德国 München 大学的 Herrmann 和 Rohrmann 课题组^[143]合成了外消旋和内消旋结构的硅基桥联的茛催化剂 *rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂* (*rac-6^{Zr}*)和 *meso-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂* (*meso-6^{Zr}*), 用于乙烯的均相聚合, 未见丙烯聚合的报道.



同年, 德国 Am Hubland 大学的 Erker 课题组^[144]报道了非桥联的钪化合物 $(PhMeHC^*Cp)_2ZrCl_2$ (**8**)及其丙烯催化性能. 这是一个含绝对构型手性碳基团的茂金属化合物. 预测在插入反应过程中, 丙烯单体与引发基之间的 C-C 偶联反应会受到手性催化剂非对映选择性结构诱导的影响. 但是, 如果考虑到非桥联结构的弱限定作用, 这种影响也可能较弱. 结果 **8**/MAO 体系给出以等规结构为主的聚丙烯, 并包含无规的结构序列. 这显示的是双立体结构的差异性调控催化. Al/Zr 比为 3400 的 **8**/MAO 体系在甲苯溶剂中 -78 °C 下催化得到等规立构聚丙烯, 活性为 0.14 kg (PP)/g (Zr)·h, PP 的分子量

M_n 为 1 万道尔顿. 聚合物的等规结构由 ^{13}C NMR 谱检测, 即 1,2,4-三氯苄溶液在 50 MHz 核磁谱仪中 92 °C 下测得五元组甲基的信号. 辅以文献中报道的常规统计手段定量分析^[124,145,146]发现, 外消旋量 35% 的催化剂催化得到的聚合物是等规结构, 受对映位点控制, a 值为 0.94, 即平均序列结构长度为 16 个碳原子; 外消旋量 65% 的催化剂催化得到的聚合物是嵌段共聚结构, 由链终端控制, a 值为 0.85, 平均序列结构长度为 6.7 个碳原子. 当反应温度升至 -55 和 -33 °C 时 PP 的结构改变不大.

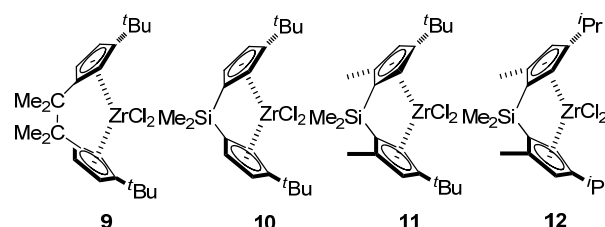


双立体选择性是指并存于同一个反应体系中的对映位点和链终端的两种反应控制特性, 它们产生于同一个催化活性中心, 由于茂配体围绕中心金属的旋转导致产生 C_{2v} 对称的内消旋和 C_2 对称的外消旋的结构几何混合体, 前者主导链终端控制催化反应方式, 后者则倾向于对映位点控制反应, 但是这两种结构会发生相互转化(如 **8**/MAO 体系), 当以两种中的一种控制反应时即产生选择性. 这两种结构几何转换控制可视为竞争反应, 但是得到的结果往往受反应条件如温度、压力、溶剂等影响, 最终会导致 a 值和平均序列结构长度发生变化. 需要注意的是, 如果链增长结构以链终端控制方式为主, 那么链的规整性在发生变化后不再会回到原先的结构状态, 而是以突发后的手性特征进行传递, 这与对映位点控制有着本质的区别. 相比较而言, 链终端控制受聚合反应条件影响更大, 这种类型的催化剂在控制 PP 等规度方面仍显不足, 因为它通常需要很低的反应温度, 而较低的温度会造成反应活性很低.

鉴于 Pino 通过氢化齐聚的方式控制合成了具有光活性的支链烷烃齐聚产物, Kaminsky 等^[147]则考虑在非临氢状态下通过 β -H 消除的方法合成含端烯基的齐聚产物. 要成功地合成这种产物, 在实验中需要提高催化剂的浓度, 同时降低丙烯的用量, 以便在链增长的过程中提高 β -H 消除的整体反应速率. 因此他们合成了含手性扁桃酸酯基的外消旋锆化合物 $rac\text{-CH}_2\text{CH}_2(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{-Zr}[\text{OC}(\text{O})\text{C}^*\text{HPhOAc}]_2$, 与 MAO 组成的体系在 50 °C 下甲苯溶剂中上述限定条件下催化丙烯齐聚, 结果生成预期的 2~7 单元以及更多单元的丙烯齐聚物. 这些产物通过气相色谱(GC)和 ^1H NMR 以及 ^{13}C NMR 谱学分析证实, 并确认锆中心的手性扁桃酸酯基先经 MAO 基团

交换转换成甲基, 再发生的丙烯 1,2-插入反应, 继而 β -H 消除产生端烯基的齐聚产物. Zambelli 等^[148]则指出 MAO 的重要作用, 能够促进非茂类化合物如 $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}n\text{Bu})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 发生部分的丙烯等规聚合. 但是他们考察发现 $\text{AlMe}_2\text{F-AlMe}_3$ 也可以促进 $rac\text{-3}^{Zr}$ 和 $rac\text{-4}^{Zr}$ 控制丙烯的等规聚合, 生成熔点在 133~153 °C、等规度 mmmm 值为 70.0%~87.0% 的聚丙烯, 效果与 MAO 相当.

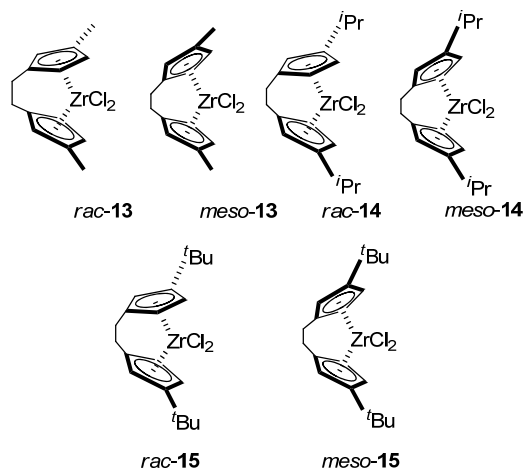
桥联的双茂结构催化剂对丙烯的位点插入链增长有很好的控制作用. 1990 年, Brintzinger 组^[149]拓展合成了系列 C_2 轴对称的乙基桥联锆化合物 $\text{CH}_2\text{CH}_2(3\text{-}^i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (**9**) 和硅基桥联化合物 $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (**10**)、 $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^i\text{Bu-5-MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ (**11**)、 $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^i\text{Pr-5-MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ (**12**). 在 50 °C 和 200 kPa 丙烯压力下, **9**/MAO 的催化活性仅 0.93 kg (PP)/g (Zr)·h, PP 的重均分子量为 775, 分子量分布为 1.8; 而 **10**~**12**/MAO 的反应活性提高至 1.40~32.87 kg (PP)/g (Zr)·h, PP 的分子量增加至 1981~9190, 但是分子量分布升高至 2.4~3.0, 等规度以 **11**/MAO 为最佳, 达到 94%, 相应的熔点为 149 °C. 相比于乙基, 硅基桥具有更强的立体刚性, 但是茂环中取代基的数目以及大小对反应活性、PP 分子量以及等规度等影响很大. 基于 C_5 环, 丙烯 2,1-插入的微结构在 ^{13}C NMR 谱中被观察到, 针对 **9**/MAO 和 **10**/MAO 体系, 该插入率达到 1.5%.



1993 年德国 Tübingen 大学 Rieger 与 Brintzinger 组^[150]合作继续探讨 $rac\text{-11}$ /MAO 体系在较高温度下的丙烯聚合性能. 随着反应温度从 0 °C 升至 80 °C, 活性呈数量级的增大, 80 °C 时的活性达到 252.2 kg (PP)/g (Zr)·h. 值得注意的是, 聚合物的 mmmm 值变化不大 (98%~96%), 但是分子量呈数量级的下降, 平均分子量为 500 道尔顿, 也就是仅含 11 个分子单元, 是齐聚产物. 可以看出, 在非临氢状态下, 升高温度提升了 β -H 消除或其它链转移反应速率.

在对映位点控制的反应机理中, 配体框架这把“锁”实际上控制着单体插入到茂金属活性中心位点区域, 不但对反应活性也对聚合产物的微结构有很大的影响. 因此可以预测, 催化剂金属中心周围配体空间位阻的变化必然影响到过渡态的稳定性, 这种变化可能不会影响总

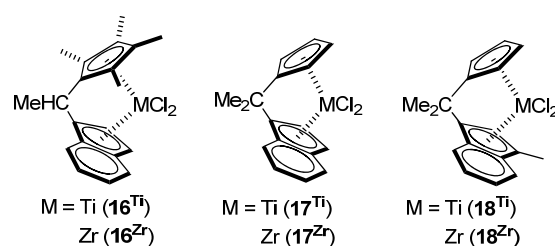
的反应进程,但是会影响链增长的反应速率和聚合产物的微结构.1991年,加拿大 Waterloo 大学的 Collins 课题组^[151]集中于乙基桥联的 Cp-型配体的内、外消旋结构的锆化合物 *rac*-CH₂CH₂(4-MeCp)₂ZrCl₂ (*rac*-**13**)、*meso*-CH₂CH₂(4-MeCp)₂ZrCl₂ (*meso*-**13**)、*rac*-CH₂CH₂(4-^{*i*}PrCp)₂ZrCl₂ (*rac*-**14**)、*meso*-CH₂CH₂(4-^{*i*}PrCp)₂ZrCl₂ (*meso*-**14**)、*rac*-CH₂CH₂(4-^{*t*}BuCp)₂ZrCl₂ (*rac*-**15**)、*meso*-CH₂CH₂(4-^{*t*}BuCp)₂ZrCl₂ (*meso*-**15**),进行了催化性能的探究.



在 50 °C 和 300 kPa 丙烯压力下和少量甲苯溶剂中(少量溶剂用于溶解催化剂), *rac*-**13**~**15** + *meso*-**13**~**15**/MAO 体系得到等规和无规聚丙烯的共混产物[活性: **13** 为 40.79 kg (PP)/g (Zr)·h, **14** 为 29.61 kg (PP)/g (Zr)·h, **15** 为 5.25 kg (PP)/g (Zr)·h; 提取分离的 *i*PP 的等规度、分子量和分子量分布: **13** 为 92.2%、19600 和 2.33, **14** 为 94.6%、19400 和 21.9, **15** 为 97.6%、17400 和 2.52]. 这些结果表明, Cp 环上取代基空间位阻大的催化剂较位阻小的产生更多的等规聚合物,但是活性变化趋势恰恰相反. 对于 Cp 环这一类桥联配体,由于无并环苯基,立体空间位阻的刚性调控作用较茚环弱很多,导致金属活性中心位点控制的变度增大,因此无法对上述结果进行令人信服的推论. 这三种催化体系生成的聚丙烯的分子量和分子量分布相近,表明反应过程中链增长和链转移的速率比值几乎相当.

美国 Massachusetts 大学的 Chien 课题组^[52,152-155]自 1990 年始报道, MeHC*(Me₄Cp)(Ind)TiCl₂ (**16**^{Ti})/MAO 在 50 °C 和 1.5 atm 丙烯压力下聚合活性为 2.74 kg (PP)/g (Ti)·h, 生成弹性体聚丙烯, 数均分子量为 66600, 分子量分布为 1.9, 聚合链中含有交替的结晶性和非结晶性的序列片段. ¹³C NMR 谱证实 mmmm 在 22.9%~38% 变化. 因此可以推断, 该聚合反应过程存在类似 Erker 提出的双立体选择性调控的催化机理^[144], 但是这两种机

理不是分立的,而是在单链生成中都有体现,即呈现互变状态. 对映位点以 Bernoullian^[156]方式控制生成规整结构的序列片段,链终端控制产生非规整结构的序列片段. 这与 ¹³C NMR 谱的研究结果一致,但是互变状态的产生节点以及对节点的控制没有具体述及. 因此,对于该催化体系,控制聚丙烯的规整序列结构长度很难. 1993 年,他们^[157]考察了 **16**^{Zr}/MAO 的催化性能. 1994 年,他们^[158]考察了另两组催化剂体系的性能. 在 40 °C 下甲苯溶液中 Me₂C(Cp)(Ind)TiCl₂ (**17**^{Ti})/MAO 和 Me₂C(Cp)-(3-MeInd)TiCl₂ (**18**^{Ti})/MAO 没有活性,而 **17**^{Zr}/MAO 和 **18**^{Zr}/MAO 有活性,分别为 3.55 和 5.16 kg (PP)/g (Zr)·h,但是分子量只有 3000 左右. 温度降低(到 0、-20、-30 °C),活性降低,但是分子量会升高.



事实上,该领域的化学家们已经意识到双立体选择性调控的催化机理,但是调控程度受催化剂结构、反应条件等影响. 1991 年, Erker 课题组^[159]继续他们 1989 年的工作^[144], 探索非桥联的更大位阻取代基的 Cp 型配体锆化合物 (CyMeHC*Cp)₂ZrCl₂ (**19**)、[Cy(H₁₄C₈BCH₂)HC*Cp]₂ZrCl₂ (**20**)、[Ph(H₁₄C₈BCH₂)HC*Cp]₂ZrCl₂ (**21**) (表 1), 目的是得到外消旋结构特征和聚合物结构控制作用强的茂金属催化剂.

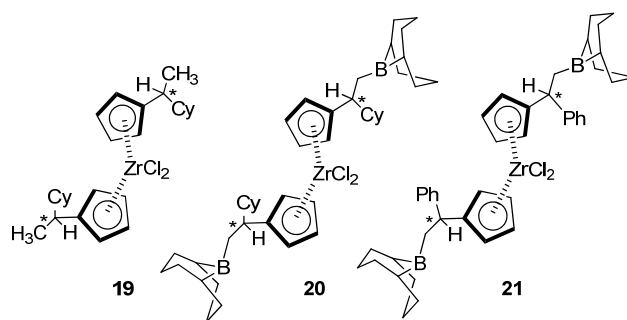


表 1 催化剂 **19**~**21** 的催化结果^a
Table 1 Catalytic results of catalysts **19**~**21**

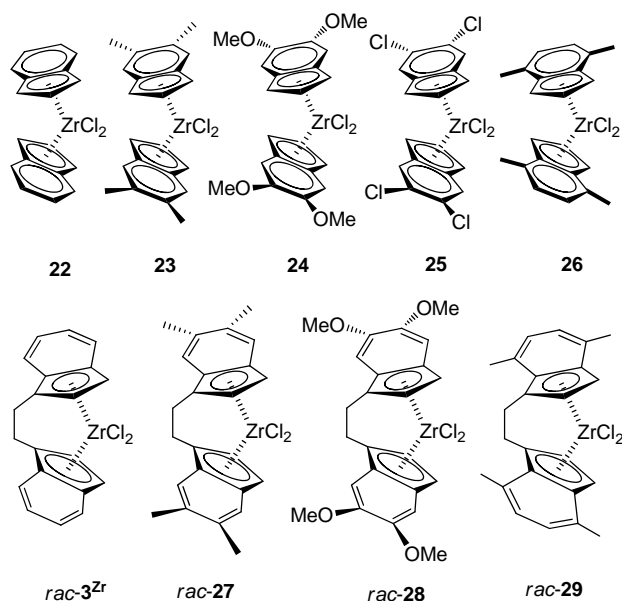
Entry	Cat.	<i>T</i> _p /°C	Activity ^b	<i>M</i> _w /(10 ⁴)	mmmm/%
1	8	-50	0.29	31.0	43
2	19	-50	0.03	8.6	51
3	20	-50	0.14	1.1	54
4	21	-50	0.06	1.0	76

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

在 -50 °C 和甲苯溶剂中, 相比于以前报道的

8/MAO 以及 $16^{\text{Zr}} \sim 18^{\text{Zr}}$ /MAO 体系, $19 \sim 21$ /MAO 的催化活性并不高[**19**: 0.03 kg (PP)/g (Zr)•h; **20**: 0.14 kg (PP)/g (Zr)•h; **21**: 0.06 kg (PP)/g (Zr)•h], 分子量在 10000~86000 间, 但是等规度有少许提高(mmmm 值 51%~76%). 在这些含大位阻取代基的非桥联茂金属催化剂中, 茂配体在溶液中的旋转障碍会在较低程度, 但是仍然较桥联配体低, 因此聚合过程同时存在着对映位点和链终端控制方式. 但也发现硼基取代基的吸电子特性可能降低了 Cp 环的电子云密度, 影响了茂环和金属之间的作用, 催化活性总体上不佳.

1991 年, 意大利 di Napoli 大学的 Guerra 课题组^[160]通过量化计算考察了茝基桥联和非桥联锆催化剂活性中心结构与丙烯分子的配位插入的关系. 他们认为在茂金属催化丙烯聚合的反应中, 金属中心的电子云密度变化是关键点, 它体现了金属与含碳基团的作用强弱, 对丙烯分子在金属中心的配位插入链引发、增长、转移以及终止等系列基元反应速率有本质的影响, 因而影响到催化剂的表观活性、聚合物的分子量以及分子量分布; 而金属中心的电子云密度变化又受茂配体、桥联原子、茂环上取代基的性质和数目等影响. 那么是如何影响的? 1992 年, Collins 组^[161]合成了非桥联的(Ind)₂ZrCl₂ (**22**)、(5,6-Me₂Ind)₂ZrCl₂ (**23**)、(5,6-MeO₂Ind)₂ZrCl₂ (**24**)、(5,6-Cl₂Ind)₂ZrCl₂ (**25**)、(4,7-Me₂Ind)₂ZrCl₂ (**26**)和桥联的双茝类茂锆化合物 *rac*-CH₂CH₂(5,6-Me₂Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**27**)、*rac*-CH₂CH₂(5,6-MeO₂Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**28**)、*rac*-CH₂CH₂(4,7-Me₂Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**29**) (表 2), 其中茝环上取代基的位置分布不同, 这暗示可能在茝环与金属键联时由于电荷密度差异导致键的强度不同.

表 2 *rac*- 3^{Zr} 和 *rac*-**27**~*rac*-**29** 催化结果^aTable 2 Catalytic results of *rac*- 3^{Zr} and *rac*-**27**~*rac*-**29**

Entry	Cat.	Activity ^b	$M_n/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	<i>rac</i> - 3^{Zr}	296.05	1.57	2.16	89.4
2	<i>rac</i> - 27	350.88	1.60	2.25	79.4
3	<i>rac</i> - 28	85.53	0.58	2.08	92.2
4	<i>rac</i> - 29	3.95	1.52	2.10	87.6

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO, temperature: 40 °C, pressure: 300 kPa.
^b kg (PP)/g (Zr)•h.

在丙烯聚合反应中, 40 °C、300 kPa 丙烯和大量甲苯溶剂时, *rac*-**27**/MAO 与 *rac*- 3^{Zr} /MAO 的催化活性相当, 分别为 350.88 和 296.05 kg (PP)/g (Zr)•h; *rac*-**28**/MAO 的活性则低很多, 为 85.53 kg (PP)/g (Zr)•h; *rac*-**29**/MAO 的活性最低, 仅为 3.95 kg (PP)/g (Zr)•h. 同样与 *rac*- 3^{Zr} /MAO 体系相比, *rac*-**27**~*rac*-**29**/MAO 在分子量、分子量分布以及等规度方面有一定的差异(表 2).

Green-Rooney 反应机理^[162]揭示, 金属中心环境的电子云密度变化主要表现为中心金属与增长链端基的抓氢作用以及单体的配位作用的结果, 但是茂配体取代基引起的中心金属的电子云密度变化更为重要. *rac*- 3^{Zr} /MAO 和 *rac*-**27**~*rac*-**29**/MAO 体系表现出的催化活性差异给予了很好的实验说明.

但是, 金属中心的电子云密度变化对聚合物分子量的影响并不如想象的简单. 乙基桥连的催化剂 *rac*- 3^{Zr} 、*rac*-**27**~*rac*-**29** 与非桥联的相比, 具有相似的表观聚合速率但链转移反应速率较高, 这可能与桥联基团相关. 乙基桥也是一种供电子取代基, 同时茝基环 1-位供电性基团取代与 5,6-或 4,7-位取代相比有更大的电性影响. 这些增加了茂配体的电子云密度, 因而间接增加金属中心电子云密度, 可能促进了链转移反应. 乙基桥接产生的几何空间限定作用文章未有提及.

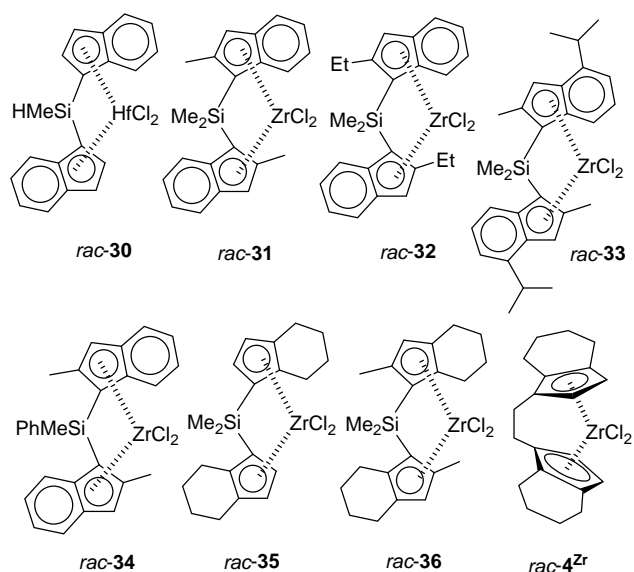
德国 München 工业技术大学的 Spaleck 和 Herrmann 等^[57]也注意到茝环上取代基对丙烯聚合性能的影响, 他们合成了如表 3 所示的系列茂金属锆化合物 *rac*-HMeSi(Ind)₂HfCl₂ (*rac*-**30**)、*rac*-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂ (*rac*-**31**)、*rac*-Me₂Si(2-EtInd)₂ZrCl₂ (*rac*-**32**)、*rac*-Me₂Si(2-Me-4-ⁱPrInd)₂ZrCl₂ (*rac*-**33**)、*rac*-PhMeSi(2-MeInd)₂ZrCl₂ (*rac*-**34**)、*rac*-Me₂Si(H₄Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**35**)、*rac*-Me₂Si(2-MeH₄Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**36**). 对于 *m*PP 来说, 分子量大于 100000 的才有应用可能, 而生成如此高分子量的 *m*PP 往往需要较高温度的反应, 较高温度的反应又对催化剂的结构热稳定性以及系列基元反应的热稳定性、进而茂配体的结构立体调控性提出了要求.

在 MAO 助剂作用下, *rac*-**31** 和 *rac*-**36** 的聚合反应温度可以高于催化剂 *rac*- 4^{Zr} 和 *rac*-**35**, 关键是它们能在

表 3 $rac\text{-}4^{Zr}$ 和 $rac\text{-}30\sim rac\text{-}36$ 的催化结果^aTable 3 Catalytic results of catalysts $rac\text{-}4^{Zr}$ and $rac\text{-}30\sim rac\text{-}36$

Entry	Cat.	Activity ^b	M_w (10^4)	PDI	mmmm/%
25	$rac\text{-}4^{Zr}$	657.89	6.0	< 3	82.2
26	$rac\text{-}30$	11.20	35.0	< 3	82.7
27	$rac\text{-}31$	438.60	34.0	< 3	90.2
28	$rac\text{-}32$	328.95	37.0	< 3	90.1
29	$rac\text{-}33$	1151.32	46.0	< 3	91.6
30	$rac\text{-}34$	383.77	45.0	< 3	nd
31	$rac\text{-}35$	383.77	3.2	< 3	85.8
32	$rac\text{-}36$	109.65	6.5	< 3	85.8

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO, temperature: 50 °C. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.



高温下保持立体刚性结构对生成等规 PP 的控制作用。表 3 的结果显示: (1) Si 上替换一个甲基为 H 的铪衍生物 ($rac\text{-}30$), 反应活性降低不大, 但是 *i*PP (isotactic polypropylene) 分子量大大提高; (2) 2-位引入甲基 ($rac\text{-}31$), 聚合物分子量增加近五倍, 并且立构规整度明显改善 (>96%, m.p. 145~148 °C); (3) 2-位引入乙基 ($rac\text{-}32$), 不改善聚合物性质; (4) 2-位引入甲基, 同时 4 位引入异丙基 ($rac\text{-}33$), *i*PP 的分子量进一步增加, 等规度也相应提高 (98%, m.p. 152 °C), 该催化剂显示出工业应用潜质; (5) Si 上替换一个甲基为 Ph, 并且 2-位引入甲基 ($rac\text{-}34$), 同样可以提高聚合物分子量; (6) 四氢茚基催化剂 ($rac\text{-}35$ 和 $rac\text{-}36$) 的活性不是最佳, 且聚合物的分子量要低近一个数量级, 与 $rac\text{-}4^{Zr}$ 的相当。

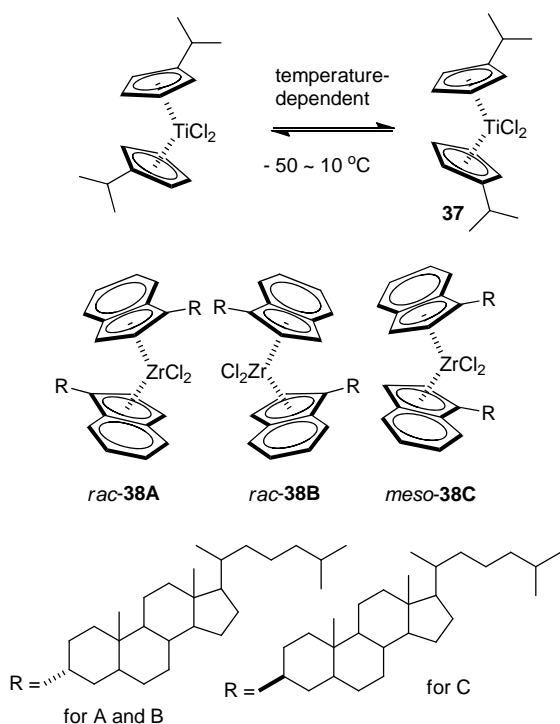
由此可以看出, 2-位取代的影响是普遍的, 同时 Cp 环的苯基并环作用至关重要。表观上看 2-位甲基在链终止反应中的位阻效应比较明显, 理论上应该使得聚合物的分子量比预想的低, 但是结果恰恰相反, 因此推测 2-位取代导致的电子效应可能占主导地位, 亦即 +I 效应基团取代增大 C₅ 环电子云密度, 电子较多作用于铪中

心, 一方面对铪的稳定性加强, 另一方面导致活性物种上的铪原子 Lewis 酸性降低, 进而与聚合链中的 α 或 $\beta\text{-H}$ 的作用趋势减弱, 相应的 $\beta\text{-H}$ 消除反应趋势降低, 链增长反应速率则相对增加, 净结果使得 *i*PP 分子量增大。4 位的 +I 效应烷基取代也仍然是增加芳香配体的电子云密度, 而空间阻碍作用不明显, 净结果也促进聚合物的链增长反应速率。

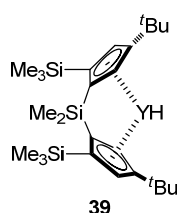
Riepl 在他的博士研究论文中提及茚基 5-位氯取代的催化剂, 仅催化得到分子量 9900 的聚丙烯^[163]; Collins 和 Pino 等^[161,164]也分别实验证明含吸电子取代基的桥联和非桥联的茚基化合物催化剂的效果不佳, 且与取代基的位置关联, 可称为取代基的次要空间效应。

尽管也有文献报道桥联和非桥联茂金属催化剂的活性相差不大, 但是非桥联茂金属化合物的外消旋和内消旋结构始终难以拆分。即使有一些化合物可以拆分开, 但是在反应过程中这两种结构容易互变, 因而使得催化剂对链增长的“规范”、进而对聚合物的结构调控达不到应有的效果。茂金属化合物的外消旋和内消旋结构跟茂环大小以及环上取代基的大小相关。Erker 组^[165]实验证实 (*i*PrCp)₂TiCl₂ (37)/MAO 催化生成聚丙烯的微结构受反应温度的影响很大。在 -50 °C 下甲苯/丙烯比例为 5 : 1 时得到分子量 16000 的聚丙烯, ¹³C NMR 分析以等规 mmmm 组信号为主, 同时出现 1 : 1 的 mmmr 和 mrrm 组信号。这些数据表明丙烯聚合链增长呈立体规整性, 但是一旦出现结构“偏差”, 增长链则会按“偏差结构”传递, 直至下一个“偏差”恢复初始结构。这是典型的链终端控制的增长方式, 结果得到含部分等规结构的嵌段共聚物。在 -30 °C 时聚丙烯的等规微结构序列占比降低; 在 10 °C 时得到分子量为 12000、呈一定间规结构的聚丙烯, 因为 rrrr 组共振信号明显增加, 同时 rrrm 和 rrrr 组的信号强度比接近 1 : 1。整个反应过程中茂金属链终端控制的增长方式不变。

超大位阻取代基的内消旋结构的非桥联茚基铪化合物 *meso*-38C/MAO 在 -30 °C 下催化生成分子量达到 240000 的聚丙烯, 活性为 0.16 kg (PP)/g (Zr)•h, mmmm 值为 40%^[166]。该值表明对映位点控制和链终端控制方式同时存在, 两者的比例约为 70 : 30。 *rac*-38 (A + B)/MAO 催化得到分子量 170000 的聚丙烯, 活性为 0.23 kg (PP)/g (Zr)•h, 对映位点控制和链终端控制方式的比例约为 55 : 45; 而 *rac*-38A/MAO 和 *rac*-38B/MAO 各自的活性都为 0.45 kg (PP)/g (Zr)•h, 但是前者的分子量为 260000, 后者则为 470000, 生成的都是等规聚丙烯 ([mmmm]=80%)。由此可见, 非桥联茂金属催化剂的结构调控似乎存在一定的限度。

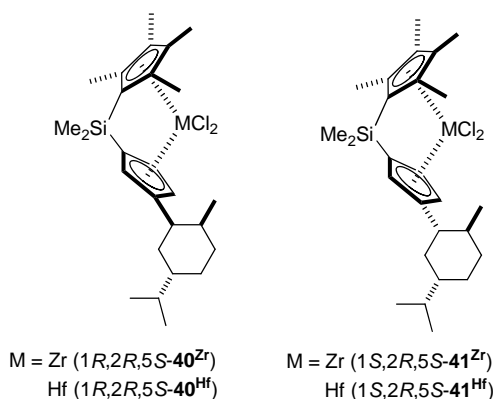


美国加州理工的 Becaw 课题组^[167]同年报道了硅基桥联的茂金属钪氢化合物催化剂 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(3\text{-}i\text{Bu-5-SiMe}_3\text{Cp})\text{YH}$ (**39**)。单组分的 $rac\text{-39}$ 在 25 °C 下催化丙烯聚合生成分子量为 4200 的聚丙烯, 分子量分布为 2.32, $m\text{mmmm}$ 值为 97%, 但是反应需要多天才能得到一定分子量的聚合物。¹³C NMR 分析确定丙烯 1,2-插入方式, 且以 $\beta\text{-H}$ 消除方式链释放。



1991 年, Marks 课题组^[63]报道使用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 为助剂, 与茂锆甲基化合物组成催化体系, 高活性催化乙烯聚合。他们同时单晶解析了两者混合后形成的催化活性态, 即 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 能够“攫取”锆中心的一个甲基, 形成阳离子型的单中心活性态。该结果在聚烯烃领域具有里程碑式的意义, 它明确了真正的活性态结构, 同时也开启了使用硼助剂之门^[22]。随后在 1993 年, Marks 课题组^[168]合成桥联的含手性薄荷取代基的茂锆化合物。在 25 °C 下 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(3\text{-}1R,2R,5S\text{-menthyl-Cp})\text{ZrCl}_2$ ($1R,2R,5S\text{-40}^{\text{Zr}}$)/MAO 的甲苯溶液催化丙烯聚合的活性为 0.98 kg (PP)/g (Zr)·h, 数均分子量为 5180, 重均分子量为 17810, $m\text{mmmm}$ 值为 78%; 随着温度降低至 -5、-

45 °C, 活性急剧降低, 但是分子量和等规度有所提高, 同时 MAO 的用量和丙烯的浓度对结果有很大的影响。改变催化剂前驱体以及相应的助剂, 催化结果变化很大。 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(3\text{-}1R,2R,5S\text{-menthyl-Cp})\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 在 25 °C 下的聚合活性为 0.49 kg (PP)/g (Zr)·h, 数均分子量为 1500, 重均分子量为 2400, $m\text{mmmm}$ 值为 83%; $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(3\text{-}1R,2R,5S\text{-menthyl-Cp})\text{ZrMe}_2/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 在 0 °C 下的聚合活性为 2.08 kg (PP)/g (Zr)·h, 数均分子量为 37800, 重均分子量为 90900, $m\text{mmmm}$ 值为 95%; $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(3\text{-}1R,2R,5S\text{-menthyl-Cp})\text{ZrMe}_2/[\text{HN}^n\text{-Bu}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 在 0 °C 下的聚合活性为 1.43 kg (PP)/g (Zr)·h, 数均分子量为 17700, 重均分子量为 63300, $m\text{mmmm}$ 值为 91%。但是, 相比较看, $1R,2R,5S\text{-40}^{\text{Zr}}$ 和 $1S,2R,5S\text{-41}^{\text{Zr}}$ 的结果差了很多。1995 年, 他们基于同样的结果进行了长文的研究^[169]。



茂配体上取代基的引入导致产生多种旋转结构异构体, 并引起结构对称性的变化, 典型的非桥联茂金属催化剂的双立体选择性控制的催化作用机理多源于这种变化。 $(\text{R-Cp})_2\text{MX}_2$ 可以形成 **D**、**E**、**F** 三种主要的构象态(溶液反应状态实际上还包含无数的中间态), 小的基团如甲基、苯基容易形成 **D** 型; 叔烷基易形成 **E** 构型; 当 R 为仲属基团时, $(\text{R-Cp})_2\text{MX}_2$ 三种构象的同分异构体能量相近。 $(\text{R-Ind})_2\text{MX}_2$ 扭曲同分异构体中 **G**、**H** 是 C_2 对称, 沿着茂金属的前沿或边缘方向有六元苯环, 而 **I** 为 C_1 对称, 沿着另一个面的外侧只有一个六元苯环。因此可以看出, 茂配体上的取代基的大小对催化剂的构象态影响巨大。对 $(\text{R-Ind})_2\text{MX}_2/\text{MAO}$ 催化剂, 对称性结构是决定催化作用空间几何的重要因素(图 9)。

Erker 组^[51]于 1993 年报道了非桥联的手性薄荷基取代的双茛基金属化合物及其丙烯聚合的立体选择性调控。 $rac\text{-}(1S,2S,5R\text{-menthyl-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ($rac\text{-}1S,2S,5R\text{-42}$)/MAO 在甲苯溶剂中 -30 °C 下催化丙烯聚合, 得到分子量为 260000 的聚丙烯, 活性为 0.35 kg (PP)/g (Zr)·h。 ¹³C NMR 结果显示五元组 $m\text{mmmm}$ 值为 76%, 这

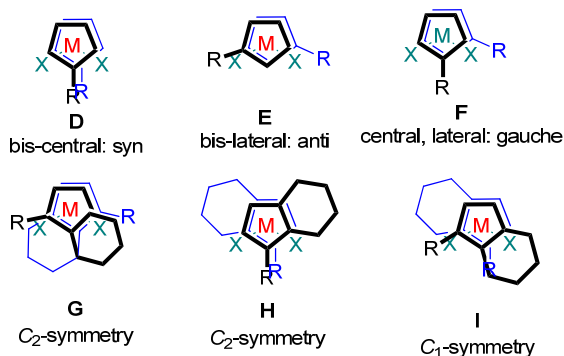
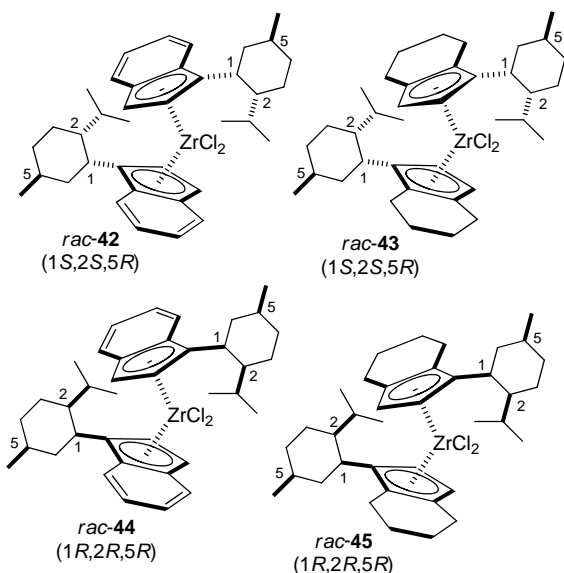


图9 非桥联茂金属催化剂中双 Cp 和 Ind 环旋转产生的不同构象态及其对称性

Figure 9 Schematic structures in terms of varied conformations and symmetry caused due to rotating of the Cp and Ind ligands around the central metal for non-bridged metallocene catalysts

定性地说明低温下的聚合过程主要由对映异构位点方式控制。当升至 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 聚合活性和分子量都略有降低。rac-43/MAO 的催化结果与此体系相似。相比较而言, rac-44/MAO 在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 下的催化活性提高至 2.20 kg (PP)/g (Zr)·h, 聚丙烯的分子量达到 134000, 其中对映异构位点控制仍占主导地位, 但是聚合链中有很多单体插入“错误”, 手性诱导效应最低至 46%; 当温度升至 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 时该效应会更低。rac-45/MAO 体系中手性效应在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 17%, 而 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 时仅有 9% (表 4)。同 Erker 的前期工作^[165]一样, 尽管茂配体上的取代基很大或巨大, 非桥联结构仍然无法像桥联结构那样精确地控制单一的立体选择性。



可以比较, rac-42 和 rac-44 呈 G 型结构, 具 C_2 轴对称性, 而 rac-43 和 rac-45 呈 I 型结构, 具 C_1 轴对称性, 这些可以通过低温 NMR 谱确认。但是随着温度的提升, 后两者会同时呈现这两种构象态, 比例为 80 : 20。这两

表 4 rac-42~rac-45 的催化结果^a
Table 4 Catalytic results of catalysts rac-42~rac-36

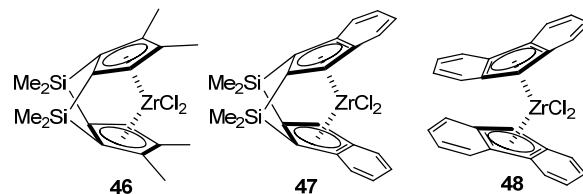
Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^a	$M_n/(10^4)$	mmmm/%
1	rac-42	-30	0.35	26.0	76
2	rac-43	-30	0.36	18.3	56
3	rac-44	-30	2.20	13.4	24
4	rac-45	-30	0.63	1.2	37
5	rac-42	-5	0.24	10.0	77
6	rac-43	-5	3.80	0.6	45
7	rac-44	-5	0.30	2.6	33
8	rac-45	-5	0.90	2.1	16

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

种构型的相互转换会导致生成嵌段共聚的聚丙烯, 嵌段序列交替于整个聚合链中。在非桥联的结构状态下, 薄荷醇基的空间作用远比手性效应强, 因为它对茂配体的构象态起着决定性的影响^[170]。

为达到对茂环配体更好的旋转限制, 1993 年 Brintzinger 组^[171]合成了双硅基桥联的茂金属化合物 $(\text{Me}_2\text{Si})_2(3,4\text{-Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (46) 和 $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (47)。但是性能测试结果显示, 46/MAO 和 47/MAO 体系有很长的反应诱导期, 在 10~30 min 内几乎探测不到反应。一旦反应开始, 能够持续 2~8 h。最后得到蜡状的 PP, 具体物性指标值未提及。1996 年, Bercaw 组^[172]合成了双硅基桥联但是 C_1 对称性的茂金属催化剂, 可以催化得到 rrrr 值 98.9% 的聚丙烯, 其中 C_1 对称性的结构控制起了重要的作用。

比利时 Fina 研究中心的 Razavi 组^[173]于同年报道了非桥联的双茈基钪化合物 $(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ (48)。48/MAO 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和 1.8 MPa 丙烯压力下得到分子量为 65000 的聚丙烯, 活性仅有 1.2 kg (PP)/g (Zr)·h, mmmm 值为 83%。聚合物的微观结构表明, 反应主要遵循对映异构立体化学控制的机理。碳谱呈现一对外消旋结构的二元组和一对内消旋结构的二元组, 表明丙烯插入的立体化学由催化剂的金属中心控制, 潜手性丙烯的两个序列在对映选择中偶尔发生反转, 形成的一对外消旋二元组成为主要的立体结构缺陷。



1994 年, Spaleck 组^[174]继续合成了 7 种新型桥联结构的茂金属催化剂 rac-Me₂Si(2-Me-4,5-BenzInd)₂ZrCl₂ (rac-49)、rac-Me₂Si(4,5-BenzInd)₂ZrCl₂ (rac-50)、rac-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂ (rac-51)、rac-PhMeSi(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂ (rac-52)、rac-Me₂Si(4-PhInd)₂ZrCl₂ (rac-

53)、 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-C}_{10}\text{H}_7\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ($rac\text{-54}$)、 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ ($rac\text{-55}$) (表 5), 主要考察茚环 2 位甲基以及 4 位和/或 5 位芳基取代基对聚合性能的影响. 在 70 °C 下甲苯溶剂中, 萘取代基的体系 $rac\text{-54/MAO}$ 较佳; $rac\text{-49}$ 、 $rac\text{-51}$ 和 $rac\text{-54/MAO}$ 的催化活性均较烷基取代的体系 $rac\text{-33/MAO}$ 高 50%~200%; 比不含取代基的体系 $rac\text{-6}^{\text{Zr}}$ 高更多. 2-位甲基为氢(如 $rac\text{-50}$ 和 $rac\text{-53}$)或者改变六元苯环上 4-位苯基取代基的位置(如 $rac\text{-55}$), 都不利于活性的提高. 催化性能在很大程度上依赖于茚环上取代基的定位, 更多的表现出电性对链增长和链终止速率的影响. 在茚基苯环 4 位置上的芳基取代的化合物(如 $rac\text{-51}$ 、 $rac\text{-52}$ 和 $rac\text{-54}$)比其类似物(如 $rac\text{-33}$)的分子量要高出 4 倍; 萘基取代要比苯基取代影响更大. 因此, (a)取代基必须在合适的位置, 否则根本不会有影响(如 $rac\text{-55}$ 和 $rac\text{-31}$ (见表 3)); (b)在紧邻桥的 2 位需要有烷基取代基, 效果作用明显. 氢取代的 $rac\text{-50}$ 和 $rac\text{-53}$ 生成聚合物的分子量并不比完全非

表 5 催化剂 $rac\text{-49}$ ~ $rac\text{-55}$ 、 $rac\text{-6}^{\text{Zr}}$ 和 $rac\text{-33}$ 的催化结果^a
Table 5 Catalytic results of catalysts $rac\text{-49}$ ~ $rac\text{-55}$ 、 $rac\text{-6}^{\text{Zr}}$ and $rac\text{-33}$

Entry	Cat.	Activity ^a	$M_w/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	$rac\text{-49}$	4418.86	33.0	<3	88.7
2	$rac\text{-50}$	3004.38	2.7	<3	80.5
3	$rac\text{-51}$	8278.51	72.9	<3	95.2
4	$rac\text{-52}$	6063.60	77.8	<3	95.1
5	$rac\text{-53}$	526.32	4.2	<3	86.5
6	$rac\text{-54}$	9594.30	9.2	<3	99.1
7	$rac\text{-55}$	690.79	18.8	<3	78.1
8	$rac\text{-6}^{\text{Zr}}$	2083.33	3.6	<3	81.7
9	$rac\text{-33}$	2686.40	21.3	<3	88.6

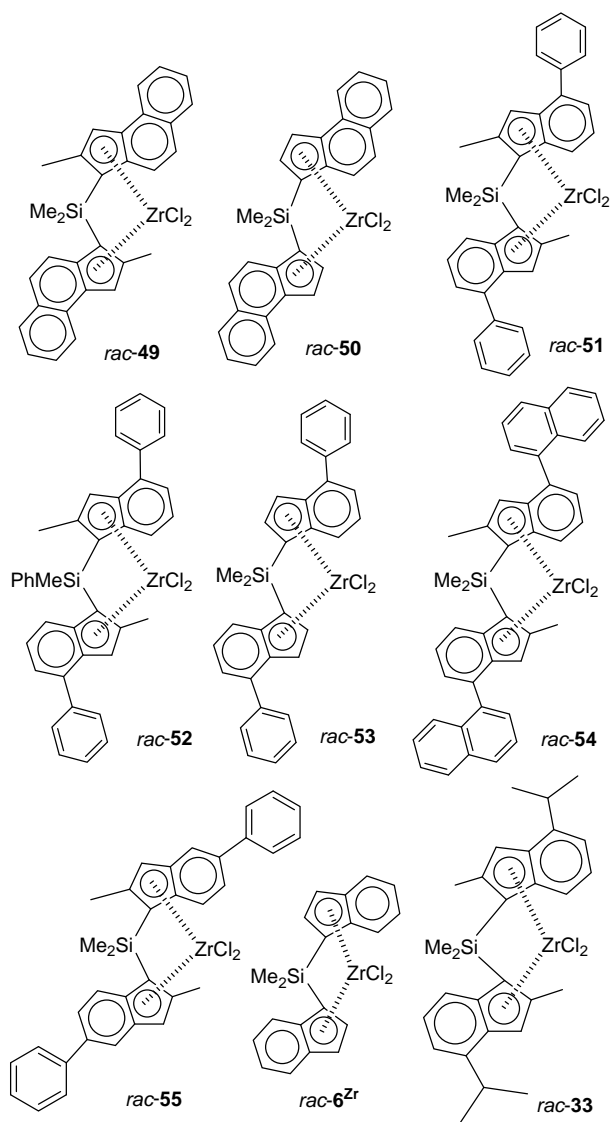
^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO, temperature: 70 °C. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.

取代的配合物 $rac\text{-6}^{\text{Zr}}$ 高; 2 位和 4 位上的取代基严格的协同作用对立体特异性催化作用很重要. 在烷烃溶剂中, 用低压丙烯进行聚合反应时, 催化剂的立构特异性受单体浓度影响不大, 而催化活性和聚合物分子量受其影响较大. Sacchi 和 Bringtzingler 等^[175]使用 ¹³C 标记的助剂 MAO/TMA, 并对聚丙烯进行端基分析, 确定单体插入反应的立体控制化学.

1995 年, 德国 Albert-Ludwigs 大学的 Mülhaupt 课题组^[176]选择化合物 $rac\text{-49}$, 考察 MAO 用量对催化结果的影响(表 5). 研究发现, 当 [Al]/[Zr] 比在 1250~20000 变化时, 反应活性呈“火山”式变化, 即在 2500~5000 内活性达到最高值 1271.9 kg (PP)/g (Zr)•h; 聚丙烯的数均分子量也在此比例, 达到 194000~213000 (GPC 检测结果)或 120000~140000 (NMR 检测结果), 分子量分布集中在 2.0, mmmm 值为 95.8~96.1. 在其它比例时呈现低的活性, 分子量和分子量分布有一定变化, 但是等规度相对保持恒定.

1994 年, Alt 和 Palackal 合作^[177]合成了乙基桥联双茚基锆和钪化合物 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Flu})_2\text{MCl}_2$ (M=Zr (56^{Zr}), Hf (56^{Hf}))(表 6), 在 MAO 作用下对乙烯聚合显示极好活性, 丙烯的聚合活性考察由 Resconi 组^[178]完成.

紧接着, Chien 课题组^[179]报道了 C_{2v} 和 C_2 对称的锆化合物 $rac\text{-CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeFlu})_2\text{ZrCl}_2$ ($rac\text{-57}$)和 $meso\text{-CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeFlu})_2\text{ZrCl}_2$ ($meso\text{-57}$). 56^{Zr} 、 $rac\text{-57}$ 和 $meso\text{-57}$ 的聚合行为在烯烃聚合、链迁移插入及 $\beta\text{-H}$ 消除反应方面表现出大体积刚性以及供电子体的配体特性影响. $56^{\text{Zr}}/\text{Al}^i\text{Bu}_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 体系在 -20 到 70 °C 内催化丙烯聚合的活性相对比较平稳, 为 571.27~781.80 kg (PP)/g (Zr)•atm (C_3H_6)•h, 生成无规聚丙烯, 重均分子量在 -20 到 40 °C 内达到均值 603000, 但在 70 °C 时降低至 298000; $56^{\text{Zr}}/\text{MAO}$ 受温度影响很大. 使用 1 : 1 $rac\text{-57} + meso\text{-57}/\text{Al}^i\text{Bu}_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, 随着温



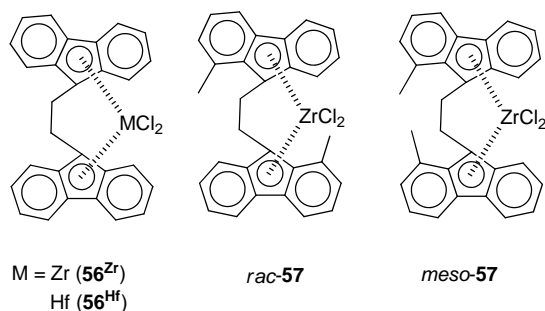


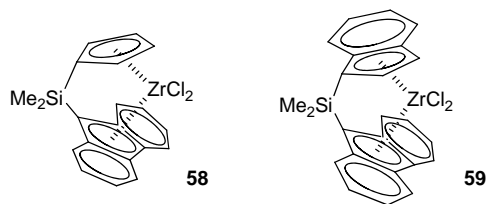
表 6 催化剂 **56^{Zr,Hf}**、*rac*-**57** 和 *meso*-**57** 的催化结果^a
Table 6 Catalytic results of **56^{Zr}** and *rac*-**57**

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_n/(10^4)$	m ⁴ m ⁴ m ⁴ m ⁴ /%
1	56^{Zr1}	-20	768.64	61.0	nd
2	56^{Zr1}	0	632.67	68.4	nd
3	56^{Zr1}	40	571.27	51.5	nd
4	56^{Zr1}	70	781.80	29.8	nd
5	56^{Zr2}	0	1.43	50.8	nd
6	56^{Zr2}	50	42.54	22.6	nd
7	56^{Zr2}	70	120.61	27.7	nd
8	<i>rac</i> - 57¹	0	329.54	24.5	0.52
9	<i>rac</i> - 57¹	25	277.41	9.68	nd
10	<i>rac</i> - 57¹	50	129.39	3.82	nd

^a Solvent: toluene; cocatalyst: ¹Al^tBu₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄, ²MAO; pressure: 6800 Pa.
^b kg (PP)/g (Zr)•h.

度从 0、25 到 50 °C，催化活性逐渐降低，分子量也随着减少。这些结果表明芴环上甲基取代产生的空间效应是重要因素，同时内消旋异构体结构的存在也产生影响。内消旋异构体一般催化得到无规 PP，并显示出更低活性。因此后者聚丙烯的规整度要低，比预期的立体选择性要差，DSC 测试结果也显示聚合物不发生结晶。芴环的 η^5 体系的两边都有六元并苯环，在芴的 1-位引入甲基与单体有一定的非键作用，但是芴基团上的芳香体系的非立体选择性影响仍然存在。

1995 年，Chien 组^[180]还报道了化合物 Me₂Si(Cp)-(Flu)ZrCl₂ (**58**)和 Me₂Si(Ind)(Flu)ZrCl₂ (**59**)。在 50 °C 甲苯溶液中，**59**/MAO 催化丙烯聚合的活性为 10.52 kg (PP)/g (Zr)•atm (C₃H₆)•h，给出重均分子量为 274000、m⁴m⁴m⁴m⁴ 值为 57% 的聚丙烯。**58**/MAO 在该温度下的活性为 252.19 kg (PP)/g (Zr)•atm (C₃H₆)•h，得到重均分子量为 26100 的无规聚丙烯。



对商业催化剂的解读往往有助于理解催化剂的核心结构。反过来，结合商业需求可以有目的地设计性能

要求的催化剂。Chien 等^[52]报道的催化剂 **17^{Ti}** 可以用来生产弹性体 PP，但是结构中的哪一部分在对 PP 弹性体性能起着重要的作用不是很清楚，而且该催化剂只能在较窄的温度范围内生产出预期的产物。钛和锆同系物催化剂的活性较低同时产出低分子量的 PP。因此，1995 年 Collins 组^[181,182]对桥联 **17^{Ti}**、**17^{Zr}**、**17^{Hf}** 茂金属催化剂的结构以及聚合反应条件进行了研究。

此时，最初由 Coleman 和 Fox^[105,183]提出、后来他人^[184-187]实验验证的两个反应传质态模型，即双立构选择性控制机制^[144]，可以解释 PP 制备过程中产生晶态和无定形态组序列的机理。晶态产物的生成主要是基于外消旋结构调控的连续插入反应，而内消旋态结构给出无规序列，一条完整的聚合链是在这两种结构互变的状态下控制生成。尽管两种结构态的互变存在着随机性(即统计性)抑或规律性，但是受催化剂的结构以及反应条件的影响。研究表明，规律性结构互变调控生成的聚合物往往具有工业应用价值。因此，催化剂 **17^{Ti}** 合成出的弹性体 PP 的微观结构是建立在不规整的和规整的序列结构共存的基础上，关键是两序列的长度比例是否具有均一性。

表 7 的结果说明亚丙基桥联金属催化剂中，**17^{Zr}** 和 **17^{Hf}** 的活性更好，也更加适合于生产弹性体 PP。改变桥基为二甲基硅基，即 Me₂Si(Cp)(Ind)₂MCl₂ [M = Zr (**60^{Zr}**), Hf (**60^{Hf}**)], 相应的活性略有提高，其中 **60^{Hf}** 给出聚合物的分子量高很多。

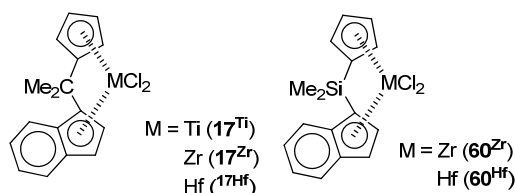


表 7 催化剂 **17^{Ti,Zr,Hf}** 和 **60^{Zr,Hf}** 的催化结果^a
Table 7 Catalytic results of **17^{Ti,Zr,Hf}** and **60^{Zr,Hf}**

Entry	Cat.	$P/10^5 \text{ Pa}$	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	PDI	m ⁴ m ⁴ m ⁴ m ⁴ /%
1	17^{Ti}	bulk	0.50	7.00	2.3	41.6
2	17^{Zr}	1.1	7.67	2.20	2.0	15.0
3	17^{Hf}	1.1	1.43	3.00	2.1	37.8
4	60^{Zr}	1.1	9.64	0.91	1.8	29.8
5	60^{Hf}	1.1	1.86	4.90	1.7	53.6

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO, temperature: 25 °C. ^b kg (PP)/g (M)•h.

但是，Collins 组^[161]得到的非桥联催化剂对 PP 弹性体结构的调控作用并不好。Chien 组合成了桥联 Cp 和 Ind 基组合的钛催化剂，该催化剂具有立体刚性，易呈反式结构。他提出在金属-单体配位作用的范围内会出现特异性的 C_s-对称性，并很快变为其它非特异态，这

种结构转变导致生成规整和非规整序列结构共存的聚合物^[71]. 将两者的结构特征结合起来可能会产生出比较好的催化剂. 同年, 美国 Stanford 大学的 Waymouth 课题组^[188,189]设计合成了一种非桥联的茂金属催化剂 (2-PhInd)₂ZrCl₂ (**61**)、[2-(3,5-Me₂C₆H₃)Ind]₂ZrCl₂ (**62**)、{2-[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]Ind}₂ZrCl₂ (**63**)(表 8), 用于嵌段共聚聚丙烯的合成.

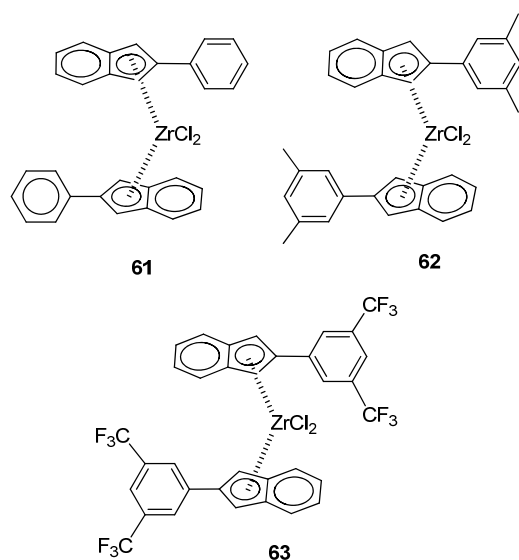


表 8 催化剂 **61**~**63** 的催化结果^a

Table 8 Catalytic results of catalysts **61**~**63**

Entry	Cat.	$P/10^5$ Pa	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	61	1.7	4.17	17.9	3.0	20
2	61	2.4	5.59	20.3	3.2	22
3	61	3.4	9.65	24.1	3.5	26
4	61	5.2	18.64	27.2	4.0	33
5	61	6.2	26.32	36.9	3.9	32
6	62	2.4	1.64	8.1	2.5	15
7	62	3.4	2.41	12.9	2.6	18
8	62	5.2	3.95	16.6	2.7	23
9	62	6.2	5.92	17.4	2.7	24
10	63	1.7	2.74	19.6	3.3	45
11	63	2.4	5.48	24.3	3.2	51
12	63	3.4	8.00	29.6	3.4	58
13	63	5.2	14.80	33.2	3.7	73

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO, temperature: 25 °C. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

61~**63**/MAO 的聚合活性受丙烯的压力影响很大. 在相同的压力和温度(25 °C)下, **62**/MAO 的活性最低, 得到聚合物的分子量也最低, **61**/MAO 与 **63**/MAO 的相当. **63**/MAO 体系生成的聚合物具有较高的五元等规立构百分组成($45\% \leq [\text{mmmm}] \leq 73\%$), 随着丙烯压力增加, $[\text{mmmm}]$ 增大. 其中 **63**/MAO 体系受压力影响最明显. 这些结果与 Coleman 和 Fox 等^[105,183~185]确立的双反应传质态的机理动力学模型的预测一致. 在 330 kPa 丙烯压力下生成聚丙烯的红外光谱 A_{998}/A_{974} 值显示全同立

构的含量按 **61**/MAO (46%)<**62**/MAO (59%)<**63**/MAO (72%)的顺序增加. 对应的, 聚合物具有相似的熔点但是不同的热焓, 在 $T_m=137$ °C 时, **62**/MAO 体系的 ΔH 为 0.2 J/g, **61**/MAO 的 ΔH 为 7.3 J/g, 而 **63**/MAO 体系的 ΔH 为 17.4 J/g. 在相似条件下 **61**/MAO 体系样品的抗张强度和伸长率分别为 857 psi 和 704%, 而 **63**/MAO 的为 5040 psi 和 100%. Rappé 等^[186]认为 **61** 中芳环的 π - π 电子之间的电性排斥作用是一个重要的因素, 这种作用可能是茂配体在溶液中旋转的主要动力, 导致活性中心的结构几何的转换, 因而控制生成弹性体聚丙烯的催化行为.

但是, 这类茝基配体含有两种苯基, 一种是并联 C₅ 环的苯基, 另一种是 σ -键联的苯基. 一方面整个苯基取代基的茝环也会围绕着中心金属发生旋转, 另一方面 σ -键联的苯基会沿 σ -键相对于茝环旋转. 因此, 芳环之间的 π - π 电子作用更多的是基于并联 C₅ 环的苯基, σ -键联的苯基间作用的变度大. 但是与 Collins 组和 Chien 组的催化剂相比, 这两种构型转换对形成嵌段共聚物更有效.

此外, Erker 组报道的非桥联环戊二烯二聚配体钛和锆催化剂, 以外消旋结构为主, 催化活性受温度影响很大, 在 -50 至 50 °C 间钛基 -11 °C 时的活性最佳 [0.46 kg (PP)/g (Ti)·atm (C₃H₆)·h], 而锆基 -40 °C 时的活性更好, 达到 2.42 kg (PP)/g (Zr)·atm (C₃H₆)·h, 但是产物的等规度不好^[187].

1995 年日本 Showa Denko 公司的 Miyake 等^[190]报道了非对映性茂金属催化剂的高等规度丙烯聚合. 他们以 Cp 与 Ind 组合桥联配体为基础, 引入 'Bu 调节配体的立体空间结构特性, 合成了催化剂 Me₂C(4-'Bu-Cp)(3-'BuInd)MCl₂ [M = Ti (**64^{Ti}**), Zr (**64^{Zr}**), Hf (**64^{Hf}**)], Me₂C(3-'BuCp)(3-'BuInd)ZrCl₂ (**65**), Me₂Si(4-'BuCp)-(3-'BuInd)TiCl₂ (**66**), Me₂C(4-'Bu-Cp)(3-MeInd)TiCl₂ (**67**), *rac*-Me₂Si(3-'BuInd)₂ZrCl₂ (**68**)(表 9).

非对映异构的茂金属 **64^{Ti,Zr,Hf}**、**66**、**67**, 特别是 **64^{Ti,Zr,Hf}** 能够催化得到全同立构的聚丙烯 ($[\text{mm}] = 99.5 \sim 99.6\%$). 茝环上叔丁基取代的 **64^{Zr}** 较甲基取代的 **67** 更适合作为丙烯高等规聚合的催化剂. 类似结构的 **17^{Zr}** 催化剂只能得到低分子量的无规聚丙烯. 比较发现 Cp 基和 Ind 基上引入叔丁基后, 能大大提高催化剂的活性及聚合物的全同立构规整度.

Chien 等^[52]报道的 **16^{Ti,Zr}**/MAO 体系能够得到立构嵌段的聚丙烯. 对比发现, **64^{Zr}**/MAO 被锁定在一种结构活性态, 只能催化丙烯的立体选择性聚合, 这可能是由于空间体积大的叔丁基取代基、茝环以及桥接的影响. C₂ 对称性的 **68**/MAO 给出全同立构规整度 mm 为 75.5%

的聚丙烯, 且该体系中温度对全同立构规整度的影响不大. 相反, 在 C_2 对称性的 $rac\text{-}3^{Zr}$ 或 $rac\text{-}4^{Zr}$ /MAO 体系中, 温度对全同立构规整度有较大的影响. 前者在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 下产生聚丙烯的全同立构规整度为 97.0%, 而 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下全同立构规整度降至 91.6%. 此外, 64^{Zr} /MAO 生成高度等规立构的聚丙烯, 并且活性是 65 /MAO 的 10 倍. 这显示出 Cp 环上不同位取代基的影响. 所有这些研究结果也揭示活性按中心金属论呈 $Ti > Zr > Hf$ 降低趋势. M—C_{chain} 键随着 $Ti < Zr < Hf$ 逐步增强, 因而丙烯的插入能量位垒相应变高, 结果致使链增长反应速率逐步减慢. 此外, 64^{Ti} 的高活性也可解释为 Ti 原子的半径小而造成强的几何限制性结构. 随着聚合温度的提高, 催化剂的活性也有所上升, 但得到的聚合物分子量会下降. 这可能是由于在高温条件下, $\beta\text{-H}$ 消除的反应速率会加快. 比较发现, Hf 催化剂得到的聚丙烯的分子量比 Zr 低. 这

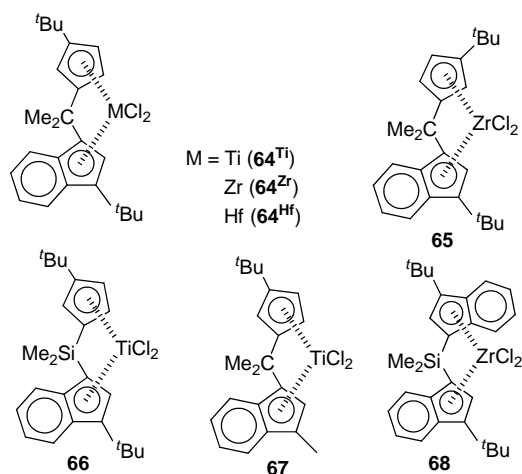


表 9 催化剂 $64^{Ti,Zr,Hf}$ 和 $65\sim 68$ 的催化结果^a
Table 9 Catalytic results of catalysts $64^{Ti,Zr,Hf}$ and $65\sim 68$

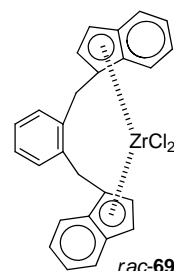
Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^a	$M_n/(\times 10^4)$	PDI	mm/%
1	64^{Ti}	1	21.38	1.31	2.6	99.6
2	64^{Zr}	1	6.80	4.56	2.3	99.6
3	64^{Zr}	30	21.93	1.58	2.4	99.2
4	64^{Zr}	60	460.5	0.33	2.7	99.2
5	65	1	0.65	0.45	2.0	51.8
6	64^{Hf}	1	0.33	1.18	3.3	99.5
7	64^{Hf}	40	15.35	0.44	2.7	nd
8	66	1	1.21	0.80	3.5	98.6
9	66	30	20.83	0.44	2.3	nd
10	67	1	14.25	3.16	2.5	95.1
11	67	40	1016.4	0.70	2.8	95.1
12	68	1	28.51	0.25	2.0	75.5
13	17^{Zr}	1	1.43	0.06	1.7	35.2
14	$rac\text{-}4^{Zr}$	1	12.06	28000	2.6	96.2
15	$rac\text{-}3^{Zr}$	1	87.72	25200	2.5	95.6

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (M)•h.

种结果与 $rac\text{-}3^{Hf}$ 和 $rac\text{-}3^{Zr}$ 的相反. 显然, 配体的空间和电子结构对金属中心的反应性能有很大的影响. 表 9 中的 Hf 催化剂的链转移速率比 Zr 低, 可归结为前者具较低的链增长速率, 因而 M_n 降低.

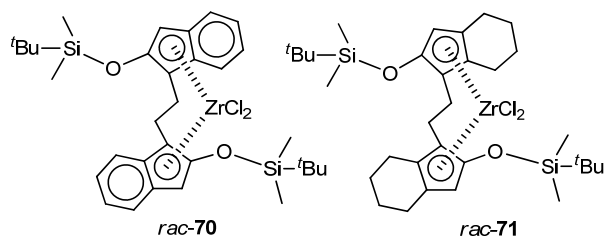
对于桥联茂金属化合物, 桥联基团的大小、长度、刚性、电子特性等也对催化剂的性能有很大的影响. 如果桥联基团是对映异构的, 一个原子(C 或 Si)或者两个碳原子桥连的 π 配体手性茂金属就会有 C_2 外消旋对称性、 C_{2v} 内消旋对称性、 C_s 对称性等. 桥联基团过长或者过于刚性往往会导致对称性的弱化甚至消失, 并且会影响到 Cp 环的空间重叠等.

1995 年, 韩国先进材料和科学研究所的 Park 和 Woo 课题组^[191]报道了催化剂 $rac\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2(\text{Ind})_2\text{-ZrCl}_2$ ($rac\text{-}69$)及其丙烯聚合催化性能. 在 $0\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 、961 kPa 丙烯下, $meso\text{-}69$ /MAO 的活性很低. $rac\text{-}69$ /MAO 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、50 min 内, 速率达到最大, 活性为 29.0 kg (PP)/g (Zr)•h; 在较高温度 $30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 引发期为 10 min. 长时间的引发期表明丙烯催化聚合需要更长时间形成活性中心. 温度对聚合反应速率呈负相关影响, 这与 $rac\text{-}69$ 在结构上扭曲的桥联基团和高温下的易变性有关. 由于较大体积的桥联基团, 两茚基形成的 C_2 和 C_{2v} 对称性空间相对于其它如 Me_2C 或 Me_2Si 桥基的弱化很多. 因此, $meso\text{-}69$ 构象间的转变可能使丙烯的插入速率较 C_2 对称性的低. 但是 $rac\text{-}69$ 的催化活性并不高, 这可解释为 C_2 结构在较高温度下容易转换为其它对称性的结构态, 造成丙烯插入相对不易. 0 和 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到 PP 的 mmmm 值分别为 36% 和 28%. 三元组序列推断, 如果 $4([\text{mm}]-[\text{rr}])/[\text{mr}]^2$ 的值等于 1, 聚合物分布符合 Bernoullian 计算模型^[161], 预示链终端的聚合控制方式. 相反, 如果 $2([\text{rr}]/[\text{mr}])$ 的值等于 1, 是对映位点控制的结果. 而上述三元甲基序列既不符合链终端控制机理也不符合对映位点控制机理, 因此, $rac\text{-}69$ /MAO 催化剂体系得到 PP 的微观结构有一定的变度, 应该与茂配体形成 C_2 对称性的不稳定性有关. Hollis 等^[192-196]提出具有两个以上碳原子的桥联基倾向于扩大 Cp 环倾角, 导致 C_1 结构在立体选择性控制聚合方面不理想, 如 Herrmann 等^[143]报道的 $rac\text{-}7^{Zr}$ 中, 桥联基团为 $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{-SiMe}_2$, 较单原子桥长很多, 其立体定向聚合调控性很



差. 此外, 美国 California 大学的 Nantz 以及其他组^[192,195,197~204]在文中提及了其它多种桥联结构的茂金属催化剂. Brintzinger 组等^[89,205~207]也探讨合成了桥基与茂环形成螺环结构的催化剂. 这种结构对茂环的转动和振动有很强的限制作用, 因而对丙烯的初级和次级插入反应速率影响很大.

1996年, 芬兰 Åbo Akademi 大学 Näsman 课题组^[208]报道外消旋结构的乙基桥联茛基桥型茂锆化合物 $rac\text{-CH}_2\text{CH}_2(2\text{-OSiMe}_2^t\text{BuInd})_2\text{ZrCl}_2$ ($rac\text{-70}$)和 $rac\text{-CH}_2\text{-CH}_2(2\text{-OSiMe}_2^t\text{BuH}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ($rac\text{-71}$)(表 10), 调控丙烯等规聚合. 化合物 $rac\text{-70}^{Zr}$ 显示 C_2 对称性. 在 20 °C、200 kPa 丙烯、MAO([Al] : [Zr]为 3000)下, 活性为 581.1 kg (PP)/g (Zr)•h. 该催化体系得到的聚丙烯样品与 $rac\text{-4}^{Zr}$ /MAO 的有相似的熔点(148 vs. 146 °C)和结晶度(45 vs. 43%), 但是分子量较低(M_w 为 19100 vs. 53200). M_w/M_n 为 2.4, mm 值为 94.7%.



同年, Alt 组^[209,210]也报道了系列 C_2 轴对称的桥联复杂茛基金属化合物, 部分进行了丙烯聚合性能测试. 1997年, Näsman 等^[211]继续考察不同温度下的催化性能.

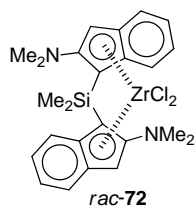
$rac\text{-70}$ /MAO 的活性与温度密切相关, 并保持线性增长, 直到 $T_p=40$ °C. 当铝锆比为 250~10000 时, 反应活性本质上与 MAO 浓度无关. 这表明反应可以在低的铝锆比下进行, 而且 $rac\text{-70}$ /MAO 体系的活性物种具有很好的热稳定性, 但是得到的聚丙烯的分子量随温度上升而逐渐下降, 分子量分布在 1.9 至 2.9 之间, 这符合单位点催化剂的作用结果. 进一步看, $rac\text{-70}$ /MAO 产出的聚丙烯的重均分子量表现出与铝锆比的相关性, 当铝锆比 50 : 1 时, M_w 为 27700; 为 10000 : 1 时, M_w 为 4600. 过量的 MAO 导致增长链向 MAO 铝中心的转移是聚丙烯分子量变小的主要原因. $rac\text{-71}$ /MAO 表现出低活性, 这应该是氢化六元环的非刚性结构影响. $rac\text{-70}$ /Al^tBu₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄ 的活性比相同条件下使用 MAO 助剂的高.

1996年, Brintzinger 等^[212]报道二甲基硅基桥联的 2-二甲胺基取代的双茛基二氯锆化合物 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-NMe}_2\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ($rac\text{-72}$)及其丙烯聚合催化性能. $rac\text{-72}$ 甲苯溶液在过量 MAO (Al : Zr 为 1200 : 1)活化 30 min 后置于 200 kPa 丙烯中, 经过 2~3 h 的引发期后生成聚丙烯, 丙烯消耗的速率呈直线上升, 至 15~20 h 后稳定, 总体上的活性为 43.8 kg (PP)/g (Zr)•h, 较非取代的 Me₂Si-桥联的双茛基二氯锆催化剂 $rac\text{-3}^{Zr}$ 的活性低(表 9, Entry 15). 与其它茂金属聚合催化剂在几分钟内达到极限活性不同, $rac\text{-71}$ /MAO 有一个很长的引发期. 延长活化时间到 2~3 h, 没有发现引发期缩短; 加入过量 MAO 反而会延长引发期至 4 h. 很明显, 产生活性物种的反应受到抑制, 可归结于二甲胺基碱性基团的影响.

表 10 催化剂 $rac\text{-70}$ 和 $rac\text{-71}$ 的催化结果^a
Table 10 Catalytic results of catalysts $rac\text{-70}$ and $rac\text{-71}$

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	$P/10^5$ Pa	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	$rac\text{-70}^1$	0	1.3	5.48	1.74	1.9	93.7
2	$rac\text{-70}^1$	20	2.0	58.11	0.79	2.4	92.3
3	$rac\text{-70}^1$	40	2.7	98.68	0.34	2.7	86.6
4	$rac\text{-70}^1$	60	3.4	76.75	0.24	2.9	78.9
5	$rac\text{-70}^1$	80	4.1	38.38	0.13	2.6	61.7
6	$rac\text{-70}^1$	40	2.7	2.19	1.53	1.8	86.2
7	$rac\text{-70}^1$	40	2.7	93.20	0.84	2.1	86.2
8	$rac\text{-70}^1$	40	2.7	108.6	0.72	2.2	84.7
9	$rac\text{-70}^1$	40	2.7	103.1	0.56	2.4	85.0
10	$rac\text{-70}^1$	40	2.7	111.8	0.20	2.3	85.5
11	$rac\text{-70}^2$	-20	2.0	82.24	1.37	2.2	95.3
12	$rac\text{-71}^1$	20	2.0	0.22	5.87	2.1	91.1
13	$rac\text{-71}^1$	40	2.7	1.64	2.10	1.8	85.3
14	$rac\text{-71}^1$	60	3.4	5.48	0.70	1.8	nd
15	$rac\text{-71}^1$	40	2.7	4.50	2.53	1.9	nd
16	$rac\text{-71}^1$	40	2.7	1601	1.35	1.9	nd

^a Solvent: toluene, cocatalyst: ¹ MAO; ² Al(*i*-Bu)₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.



rac-72/MAO 在 50 °C 时得到聚合物的 mmmm 值为 85% (T_m 为 132 °C) 和分子量为 30920, 与 *rac-3^{Zr}*/MAO 相当. 类似的, 2 位甲基或乙基取代的茚基催化剂 *rac-31* 或 *rac-32* 能够产生更高分子量的聚丙烯^[57].

rac-72/MAO 体系生成的聚合物与 *rac-3^{Zr}*/MAO、*rac-31*/MAO 有一个显著的区别, 即聚合物的端基, 除正常的正丙基和 2-丙基外, 还出现了异丙基(¹³C NMR 谱给出 δ 23.7、25.7、47.7 三组), 且异丙基信号在强度上是正丙基的 2~4 倍. 这些结果表明, 链终止过程涉及到 MAO 中的 Al 中心甲基和主催化剂中的 Zr 中心聚合链之间发生基团交换, 在 **2**/MAO 或 **11**/MAO 体系中, 也观察到了同样的链转移过程. 显然 2-位胺取代基使得茂配体的配位空间“拥挤”, 促进了聚合链向 Al 中心转移, 同时 Zr 中心电子云密度的增加可能会降低烯烃的插入速率, 以至于这种链转移在反应中占据主导.

前面已经述及 Kaminsky 的 C_2 对称 Zr 催化剂可生产高 T_m 的等规聚丙烯^[56], 而 Spaleck 等^[174]也合成出一系列高等规聚合性能的 C_2 对称催化剂. Showadenko 公司^[190]则发现对 C_1 对称的催化剂进行修饰时, 同样可以生产高 T_m 的 *i*PP. 因此, 1996 年日本先进材料与科学研究所的 Soga 课题组^[213]再次探讨 C_1 和 C_2 对称性的茂金属催化剂, 目标是确认合成高熔点等规聚丙烯的能力. 他们^[214]提出 Cossee 的协调配位机理, 即只有一个可用空间配位, 用于单体插入 M—C_{chain} 键. 这不同于 C_2 对称的茂金属催化剂的作用特点, 即两个等性的位点空间是必要的. 除了茂金属催化剂中配体的影响外, 聚合温度也是考察因素. 此外丙烯的浓度影响到茂金属物种的差向异构化或异构化所引起的聚合链的立构规整性、 α -位抓氢或 β -位抓氢作用影响到单体导入链增长的速率等问题也是研究的内容.

如表 11 所示, 他们合成了催化剂 *rac*-CH₂CH₂-(2,4,7-Me₃Ind)₂ZrCl₂ (*rac-73*), 并结合已经报道的催化剂 **64^{ZrMe}** 和 *rac-51* 考察丙烯的聚合性能. *rac-73*/MAO 在高温下得到的 *i*PP 具有高的 T_m (如 163 °C at $T_p = 30$ °C). *rac-73*/Al^{*i*}Bu₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄ 体系产生的 *i*PP 也具有较高的分子量和全同规整度, 产率也高, T_m 高达 168.9 °C. *rac-51*/Al^{*i*}Bu₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄ 体系降低反应温度时, 分子量会增加. Ewen 等^[215]报道 C_1 对称茂金属催化剂易产生半等规 PP, 而 Miyake 发展的 C_1 对称性催化剂 **64^{ZrMe}** 则

提升等规度. 使用 MAO 为助剂, *i*PP 往往具有低的 T_m 和低的分子量, 使用 Ph₃CB(C₆F₅)₄ 则容易提高 *i*PP 的 T_m 和分子量, 如生成的 *i*PP 会完全不溶于沸腾的庚烷, 分子量随着 T_p 的降低而增加.

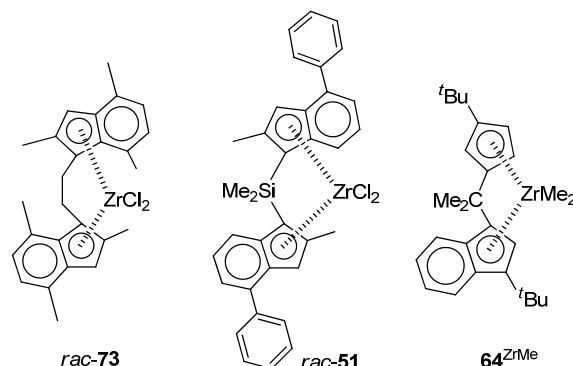


表 11 催化剂 **64^{ZrMe}**、*rac-51* 和 *rac-73* 的催化结果^a
Table 11 Catalytic results of catalysts **64^{ZrMe}**, *rac-51*, and *rac-73*

Entry	Cat.	T_p /°C	Activity ^a	M_n /(10 ⁴)	PDI	mmmm/%
1	<i>rac-73</i> ¹	30	23.25	1.90	nd	90.6
2	<i>rac-73</i> ¹	0	3.82	58.4	2.03	94.2
3	<i>rac-73</i> ¹	-30	4.63	101.0	1.86	98.2
4	<i>rac-73</i> ²	-15	0.03	24.9	2.05	94.1
5	<i>rac-73</i> ²	-30	0.01	57.0	2.39	96.7
6	<i>rac-51</i> ¹	30	460.5	97.2	1.65	90.8
7	<i>rac-51</i> ¹	0	293.9	121.0	1.74	94.1
8	<i>rac-51</i> ¹	-60	0.03	57.4	2.11	98.0
9	<i>rac-51</i> ¹	-78	0.04	18.1	3.16	nd
10	64^{ZrMe} ¹	30	0.24	3.46	2.02	98.3
11	64^{ZrMe} ¹	0	2.30	5.81	1.98	98.2
12	64^{ZrMe} ¹	-30	0.37	6.19	3.14	98.6
13	64^{ZrMe} ¹	-60	0.01	7.68	2.42	nd

^a Solvent: toluene; cocatalyst: ¹Al^{*i*}Bu₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄, ²MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

此外, C_2 对称的 *rac-73* 和 *rac-51* 给出 *i*PP 的熔点随着 T_p 的上升而下降, 这与其它 C_2 对称的茂金属催化剂的作用结果类似, 而 C_1 对称性的 **64^{ZrMe}** 的并没有发生很大的变化. 聚合物的熔点也与 mmmm 值密切相关, 随着 mmmm 值增加而增加. 当熔点在相同的 mmmm 水平时依赖于催化剂, 呈 $T_m(\textit{rac-73}) > T_m(\textit{rac-51}) > T_m(\textit{64}^{\text{ZrMe}})$ 下降顺序. 如上提及, 有规立构在 C_1 和 C_2 对称性催化剂之间有很大不同. Ziegler-Natta 催化剂产生的 *i*PP 的 mmmm 五员组值与 C_1 对称性的催化剂在宽聚合温度范围内观察到的一样多, 而当使用 C_2 对称茂金属在高温进行聚合时, mmmm 五员组值显著降低, 表明 C_1 和 C_2 对称的催化剂有着不同的单体插入行为.

1997 年, Waymouth 组^[216~219]继续报道非桥联的 2-芳基茚茂催化剂 *rac*-(2-Ph-1-Me-Ind)₂ZrCl₂ (*rac-74*) 和 *meso*-(2-Ph-1-Me-Ind)₂ZrCl₂ (*meso-74*), 用于丙烯聚合.

X 射线单晶结构分析显示, 苯基和茚基环平面间的二面角在 1-甲基取代时显著增加($28^\circ \sim 34^\circ$, 未取代时的角度为 $10^\circ \sim 12^\circ$), 这表明 1-甲基和 2-苯基之间具有强的空间排斥作用. 茚基 1-位的取代降低了配体的总体对称性, 产生两种非对映体, 即 *rac*-**74** 和 *meso*-**74**. 这两者中配体上 σ -键联苯基的翻转会产生额外的旋转异构体和更多的构象态.

总的来说, 在丙烯聚合中, *rac*-**74**/MAO 和 *meso*-**74**/MAO 的活性较未取代催化剂 *rac*-**61**/MAO 的低, 同时生成聚丙烯的分子量也较低. 仔细分析, *rac*-**74**/MAO 的活性和产生聚合物的分子量随着丙烯浓度的增加而增加, 而 *meso*-**74**/MAO 的结果与丙烯浓度关系不大. 同时也会发现, *rac*-**74**/MAO 和 *meso*-**74**/MAO 得到的聚合物与 *rac*-**61**/MAO 的相比有着更宽的分子量分布(PDI 值为 4~15, 表 12), 部分呈双峰特征. 这表明旋转异构体的互变速率较低, 因而链增长可视为旋转异构体构象态控制的叠加结果, 进而造成分子量的分布变宽. 同时 1-甲基从茚环的平面外伸, 空间位阻效应增加, 配体的旋转也因此减慢. Waymouth 组也探讨过非桥联 2-PhInd 与 Cp 基组成的锆催化剂体系, 得到聚丙烯的弹性体特征有一定变化.

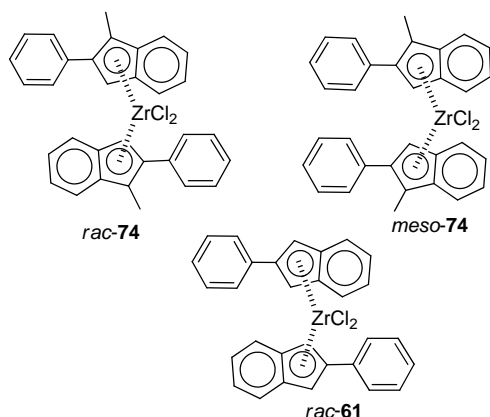


表 12 催化剂 *rac*-**74**、*meso*-**74** 和 *rac*-**61** 的催化结果^a

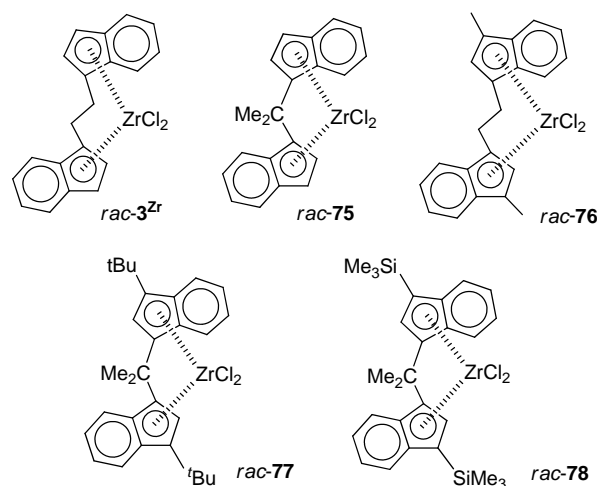
Table 12 Catalytic results of catalysts *rac*-**74**, *meso*-**74** and *rac*-**61**

Entry	Cat.	$P/10^5$ Pa	Activity ^b	$M_n/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	<i>meso</i> - 74	5.17	1.54	6.81	5.8	12
2	<i>meso</i> - 74	liquid	1.54	6.91	8.6	11
3	<i>rac</i> - 74	5.17	2.41	4.13	4.2	20
4	<i>rac</i> - 74	liquid	3.95	5.59	15.3	14
5	<i>rac</i> - 61	5.17	18.64	36.9	3.9	33

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

已经有研究结果显示 C_2 对称性硅基桥联茂金属催化剂是非常重要的丙烯等规聚合催化剂^[171], 可以与工业钛基催化剂比拟. 同时部分 C_1 对称性的桥联茂金属

催化剂也被报道能够催化产生高度全同立构的聚丙烯^[190], 但是分子量较低, 且活性不佳. 新型催化剂的研制以及更精细的结构构筑仍是研究的重点. 1998 年, Resconi 组^[54]报道了锆催化剂等规聚合的高区域专一性. 他们报道了催化剂 *rac*- $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (*rac*-**75**)、*rac*- $\text{CH}_2\text{CH}_2(3\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ (*rac*-**76**)、*rac*- $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^t\text{BuInd})_2\text{ZrCl}_2$ (*rac*-**77**) 和 *rac*- $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-SiMe}_3\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (*rac*-**78**)及其性能测试结果. Ewen 和 Spaleck^[220~222]也报道过 *rac*-**76** 和类似结构的硅基桥联茂金属催化剂 *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$.



在 50°C 时, Me_2C 桥联的 *rac*-**75**/MAO 的催化活性为 $721.49 \text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}$, 生成聚丙烯的分子量仅有 6500 道尔顿, mmmm 值为 80.6%. 相比较, (1) CH_2CH_2 桥联的 *rac*-**3Zr**/MAO 的催化活性为 $1530.70 \text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}$, 给出聚丙烯的 mmmm 值为 87.3%; (2) Me_2Si 桥联的 *rac*-**6Zr**/MAO 得到产物的分子量近 50000 道尔顿, mmmm 值提升至 90%; (3) 茚基上 3- ^tBu 取代的 *rac*-**77**/MAO 催化活性为 $1366.23 \text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}$, 生成聚丙烯的分子量达到 88000, 等规度达到 95%; (4) 茚基上 3- SiMe_3 取代的 *rac*-**78**/MAO 催化活性为 $807.01 \text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}$, 生成聚丙烯的 mmmm 值只有 85.9%. 针对乙基桥联的双茚催化剂, 3-Me 取代得到的是 *rac/meso* (2:1) 的混合物 **76**, 结果得到无定型、低分子量的产物.

rac-**3Zr**/MAO 制备的 PP 的等规度和分子量随着聚合温度 T_p 的增加而降低, 且二级插入速率缓慢增加. 随着链增长的差向异构化反应, C_2 对称的锆化合物的立体定向性随着丙烯浓度的降低受到不利影响, 但差向异构化的速率与聚合温度以及配体结构有很大关系. 如 *rac*-**78**/MAO 从 20 升到 70°C , M_v 值从 5.6×10^4 到 1.96×10^4 , mmmm 值从 89.5% 降为 80.6%. *rac*-**75** 有宽的 β 角度, 没有取代基, 因此 PP 的全同立构度比 *rac*-**3Zr** 稍低. 当聚合温度从 20°C 升至 70°C 时, mmmm 值从

88.2%降至 76.7%, PP 的分子量均较低.

重新评估 Ewen 等^[220]报道过的 *rac*-**76**/MAO, 确认全同立构度远低于 *rac*-**3^{Zr}**/MAO. 聚合温度从 0 °C 升到 70 °C, *mmmm* 值从 35.6% 降到 14.1%. 聚合物的 ¹³C NMR 谱的五元组信号无法确认具体的聚合反应机理, 而三元组信号统计显示 *rac*-**76**/MAO 呈弱的对映位点选择性调控特征. *rac*-**77**/MAO 具有强的区域专一性调控能力, 制备的 PP 分子量比其它的更高, 平均粘度分子量从 20 °C 时的 4.1×10^5 略降到 70 °C 的 2.5×10^4 , *mmmm* 值均大于 90%. 其高等规度的特性不仅仅是因为 3 位上有叔丁基取代, 也是因为单碳桥联, 使得催化剂结构具有高度刚性, 以及大的 β 角度(75.2°). 事实上硅桥联或乙基桥联也有更好的催化效果(表 13), 如 *rac*-**3^{Zr}** 和 *rac*-**6^{Zr}**、*rac*-**77** 等, 得到的聚合物具有高熔点值(142~158 °C), 反映出高的立构等规度. 但是, 3 位 SiMe₃ 取代的 *rac*-**78** 显示较差的催化效果, 应该是 SiMe₃ 的 +I 电性造成的影响.

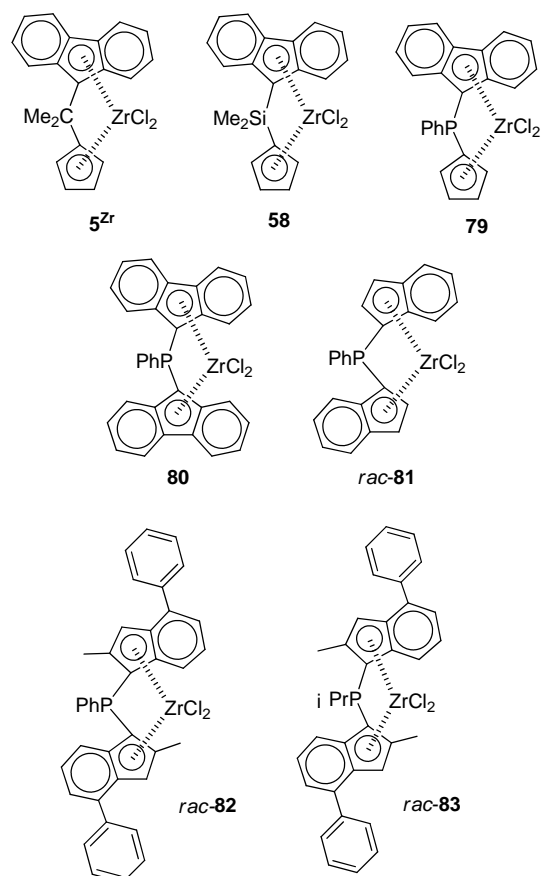
表 13 催化剂 *rac*-**3^{Zr}** 和 *rac*-**75**~*rac*-**78** 的催化结果^a

Table 13 Catalytic results of catalysts *rac*-**3^{Zr}** and *rac*-**75**~*rac*-**78**

Entry	Cat.	<i>T_p</i> /°C	Activity	<i>M_n</i> /($\times 10^4$)	<i>mmmm</i> /%
1	<i>rac</i> - 3^{Zr}	70	2759.87	nd	83.4
2	<i>rac</i> - 3^{Zr}	60	1495.61	nd	84.3
3	<i>rac</i> - 3^{Zr}	50	1530.70	nd	87.3
4	<i>rac</i> - 3^{Zr}	40	635.96	nd	88.9
5	<i>rac</i> - 3^{Zr}	30	390.35	nd	90.6
6	<i>rac</i> - 3^{Zr}	20	199.56	nd	91.9
7	<i>rac</i> - 75	70	1591.01	0.56	76.7
8	<i>rac</i> - 75	60	1378.29	0.62	79.8
9	<i>rac</i> - 75	50	721.49	0.65	80.6
10	<i>rac</i> - 75	40	548.25	0.72	84.2
11	<i>rac</i> - 75	20	111.84	0.97	88.2
12	<i>rac</i> - 75	0	9.76	1.10	90.7
13	<i>rac</i> - 76	70	891.45	nd	14.1
14	<i>rac</i> - 76	50	311.40	nd	19.9
15	<i>rac</i> - 76	35	110.74	nd	23.8
16	<i>rac</i> - 76	20	30.70	nd	25.8
17	<i>rac</i> - 76	0	9.32	nd	35.6
18	<i>rac</i> - 77	70	1206.14	nd	91.2
19	<i>rac</i> - 77	60	1760.96	nd	93.0
20	<i>rac</i> - 77	50	1366.23	nd	94.8
21	<i>rac</i> - 77	40	1232.46	nd	95.5
22	<i>rac</i> - 77	30	754.39	nd	96.7
23	<i>rac</i> - 77	20	350.88	nd	96.8
24	<i>rac</i> - 78	70	478.07	nd	80.6
25	<i>rac</i> - 78	60	651.31	nd	83.3
26	<i>rac</i> - 78	50	807.01	nd	85.9
27	<i>rac</i> - 78	40	155.70	nd	86.3
28	<i>rac</i> - 78	30	427.63	nd	88.1
29	<i>rac</i> - 78	20	105.26	nd	89.5

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

同年, 荷兰壳牌技术研究中心的 Schaverien 组^[223]报道了膦基桥联茂金属配合物用于丙烯的聚合反应. 具有 RR'C(Cp)(Flu)MCl₂ 结构特征催化剂倾向于产生间规结构的聚丙烯(*s*PP). 类似的, 硅基桥联的 **58**/MAO 也催化得到 *s*PP, 为粘性液体, 但是活性比较低, *rrrr* 只有 51%, 位置缺陷为 0.2%. 因此他们合成了膦基桥联的茂金属催化剂 PhP(Cp)(Flu)ZrCl₂ (**79**)、PhP(Flu)₂ZrCl₂ (**80**)、*rac*-PhP(Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**81**)、*rac*-PhP(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂ (*rac*-**82**)和 *rac*-^{*i*}PrP(Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**83**).



在 67 °C 时, *rac*-**81**/MAO 催化丙烯聚合得到低分子量、低熔点(117 °C)以及 63% *mmmm* 全同立构的 PP, 反应活性为 24 kg (PP)/g (Zr)·h, 其中熔点、分子量和全同立构规整度与 *rac*-**3^{Zr}**/MAO 和 *rac*-**6^{Zr}**/MAO 体系的相似. 数均分子量约为 1.1×10^4 道尔顿, 含有 1% 的 2,1-插入结构缺陷, 末端基团为正丙基和亚乙烯基, 比例约为 1 : 1, 暗示丙烯 1,2-插入到 Zr—H 键之间, 最后 β -H 转移而终止.

rac-**82**/MAO 得到高全同立构的聚丙烯([*mmmm*]=97.5%~98.0%), 1,2 插入占 99.2%~99.8%, 2,1 插入占 0.2%~0.5%, 且后者不随着温度或者铝锆的比例变化发生明显改变. 聚合物的熔点为 156~160 °C, 分子量为 2.5×10^5 ~ 11.0×10^5 道尔顿. 末端基团主要为异丁

基,表明链终止过程主要涉及到向 MAO 的链转移反应。此外,该体系的反应活性随着温度的升高而增加[由 50 °C 时的 200 kg (PP)/g (Zr)·h 提高到 67 °C 时的 576 kg (PP)/g (Zr)·h]。在 50 °C 时氢气(体积分数为 2% 的丙烯)的加入可以将催化活性从 200 kg (PP)/g (Zr)·h 提高到 321 kg (PP)/g (Zr)·h。该结果与类似的 *rac*-**51**/MAO 以及 *rac*-**3^{Zr}** 相比,氢调活性能力不佳。*rac*-**82**/MAO 的结果与 *rac*-**81**/MAO 相似,相同条件下,前者活性约为后者的 3~5 倍。对反应体系进行原位 ³¹P NMR 谱跟踪实验,数据复杂,不能清楚地揭示 MAO 与磷原子的配位作用。但是,膦基桥联的催化剂体系总体上没有硅基以及乙基桥联的结果好,推测可能存在这种作用,并致使催化活性降低。

同时期, Ewen 等^[224,225]报道了环戊二烯杂环类配体的金属化合物及其丙烯催化性能。吡咯、噻吩杂环配体与相应的 5/5 和 5/5/5 环芳香体系相比,分别提高 2 和 4 个 π 电子。因此他们合成了系列的催化剂 $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_4)\text{ZrCl}_2$ (**84**)、 $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^t\text{BuCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (**85**)、 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_4)\text{ZrCl}_2$ (**86**)、*rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeS}_2\text{-C}_9\text{H}_4)\text{ZrCl}_2$ (*rac*-**87**)、*rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-N-Ph-4-MeNC}_7\text{H}_2)\text{-ZrCl}_2$ (*rac*-**88**)、*rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-N-Ph-4-MeNC}_7\text{H}_2)(2\text{-Me-4-PhInd})\text{ZrCl}_2$ (*rac*-**89**)。 **84**/MAO 与 **85**/MAO 几乎以相同的速率得到相同 M_w 的 'PP, 但是前者的立体选择性稍高。可能的原因是前者含有 ^tBu 取代基,在反应过程中增长链的回转-跳跃(back-skip)插入反应相对更快。类似的, C_s 对称的 **86**/MAO 得到 sPP ([*rmmr*]=1.8% 和 [*rrmr*]=8.1%), 反应速率较 **5^{Zr}**/MAO 的 ([*rmmr*]=1.6% 和 [*rrmr*]=2.3%) 低。在同等的 *rmmr* 位控误差时,杂茂的 $R_{\text{back-skip}}/R_{\text{insertion}}$ 比率越大,增长链的回转-跳跃误差也更高,但是催化剂的相对活性不受影响。

C_2 对称的杂茂与它们的茛基类似物具有相近的活性。*rac*-**87**/MAO 生成 'PP, M_w/M_n 为 2.1, 呈现单位点催化控制特征。*rac*-**87** 和 *rac*-**88** 较 *rac*-**3^{Zr}** 产生更高 M_w 的 'PP, 但比 *rac*-**51** 的要低。*rac*-**89** 是一个很好的 C_1 对称性催化剂,具有高活性,且产出高分子量 M_w 、高熔点、高等规度([*mmmm*])>97%)的聚合物(表 14)。

Schaverien 等^[226]继续报道一种新型桥联茂金属化合物 *rac/meso*-(7,7)- $\text{CH}_2\text{CH}_2(4\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ (*rac/meso*-**90**)及其催化性能。*rac*-**90**/MAO 体系催化丙烯聚合的活性仅有 10 kg (PP)/g (Zr)·h, PP 的 M_v 为 1.22×10^5 道尔顿,具有很高的区域规整度,其中 99.7% 是 1,2-插入,未发现 2,1-插入;但是等规度很低([*mm*]=77% 和 [*mmmm*]=65%)。 *meso*-**90**/MAO 明显具有高的活性[204 kg (PP)/g (Zr)·h], 但是给出无规聚丙烯([*mm*]=28%、[*mr*]=49% 和 [*rr*]=23%)。 PP 的分子量 M_v 为 2.9×10^4 道尔顿,没有

区域插入误差。

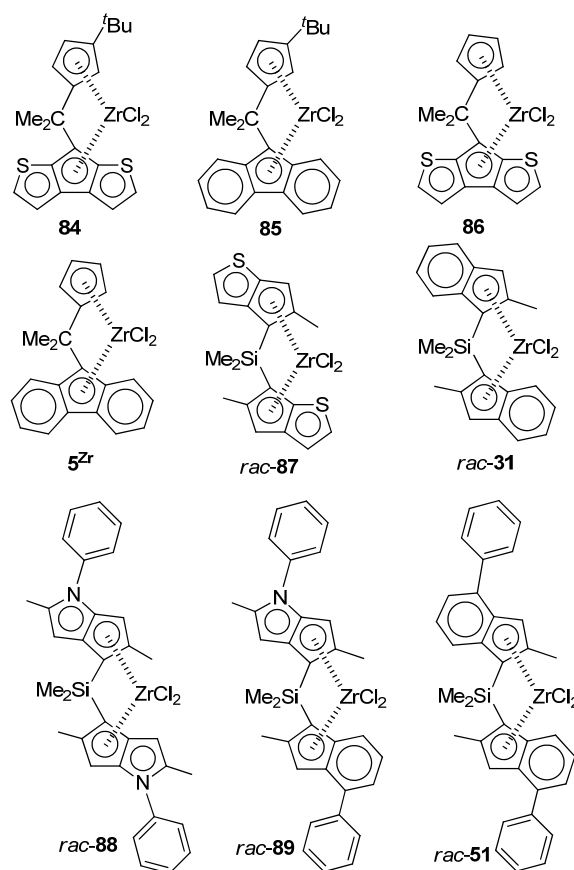
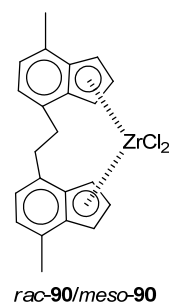


表 14 催化剂 **84**~**85**、**5^{Zr}**、*rac*-**31**、*rac*-**51** 和 *rac*-**87**~*rac*-**89** 的催化结果^a

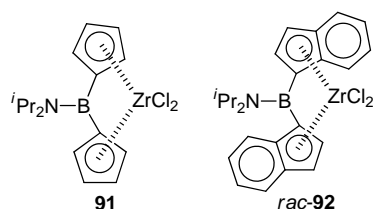
Table 14 Catalytic results of catalysts **84**~**85**, **5^{Zr}**, *rac*-**31**, *rac*-**51** and *rac*-**87**~*rac*-**89**

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_n(\times 10^4)$	<i>mmmm</i> /%
1	84	50	142.54	9.1	84
2	85	50	142.54	9.1	80
3	86	50	153.51	9.8	74
4	5^{Zr}	50	975.62	13.3	82
5	<i>rac</i> - 89	50	6029.1	99.7	97
6	<i>rac</i> - 87	70	1063.3	11.3	80
7	<i>rac</i> - 31	70	1063.6	19.5	88
8	<i>rac</i> - 88	70	6138.7	19.8	96
9	<i>rac</i> - 89	70	9482.2	70.9	nd
10	<i>rac</i> - 51	70	8276.3	128.7	95

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.



相对于桥联膦基的孤电子对 Lewis 碱性, 桥联硼基则具有空轨道, 呈 Lewis 酸性. 1999 年, 美国 Michigan 大学 Ashe 组^[227]报道了 NB 桥联的茂锆金属化合物 ${}^i\text{Pr}_2\text{NB}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (**91**)和 $\text{rac-}{}^i\text{Pr}_2\text{NB}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (rac-92). 在这之前, 俄罗斯 Moscow 州立大学的 Rufanov 和 Lemenovskii 以及德国 Marburg 大学的 Lorberth 等^[228]合作合成了 PhB 桥联的茂金属催化剂. NB 桥联基团由于 B 原子较小的原子半径以及低配位数, 使得双茂配体在键联金属时的刚性增强. 胺基键联会削弱硼原子的亲电性, 但是硼空电子的特性仍然会通过茂环对 Zr 中心的电子云密度有影响. 因此, 相比较于碳基、硅基、以及膦基桥联基团, NB 桥联基团会使茂金属化合物呈现不同的电子特性, 有一定的探讨价值.



91/MAO 和 rac-92 /MAO 催化丙烯聚合的活性分别是 0.70 kg (PP)/g (Zr)·atm 和 24.1 (kg)/g (Zr)·atm. 后者得到的聚丙烯的熔点是 113 °C, 规整性表现为 mm/mr/rr 为 82 : 12 : 6.

非桥联 2-Ph 取代的双茚基茂金属催化剂在聚丙烯弹性体的合成方面显现出优势, 因此 Waymouth 组^[229]进一步报道了混合配体茂金属催化剂. 如表 15 所示, 他们合成了催化剂(2-PhInd)(1-Me-2-PhInd)ZrCl₂ (**93**)、(2-PhInd)[2-(3,5-Me₂C₆H₃)Ind]ZrCl₂ (**94**)、(2-PhInd){2-[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]Ind}ZrX₂ [X=Cl (**95^{Cl}**)、Br (**95^{Br}**)]、(2-Ph-Ind){1-Me-2-[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]Ind}ZrCl₂ (**96**)、(1-Me-2-Ph-Ind){2-[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]Ind}ZrCl₂ (**97**)、[2-(3,5-Me₂C₆H₃)-Ind]{2-[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]Ind}ZrBr₂ (**98**)、{2-[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]Ind}{1-Me-2-[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]Ind}ZrCl₂ (**99**). **63^{Cl}**/MAO 催化产生 mmmm 为 67% 的定向性聚丙烯, 相应的 **63^{Br}**/MAO 给出 69% mmmm 的产物. 两者的值在实验误差内, 而且反应活性以及聚合物的分子量也非常接近, 说明金属氯化物和溴化物的催化行为基本相同, 但是两者的反应引发期未有提及. 尽管如此, 可以推测 Zr—Cl 和 Zr—Br 键的烷基化反应能量差别不大. 未取代的 **61^{Cl}**/MAO 和 **61^{Br}**/MAO 也有相似的活性, 只是聚合物的分子量及其分布有一定的差异, 也应该在误差范围内. 类似的还有 **95^{Cl}**/MAO 和 **95^{Br}**/MAO 的结果. 无论是金属氯化物还是溴化物, 形成的活性中心都不再含有卤基, 这一点确定无疑.

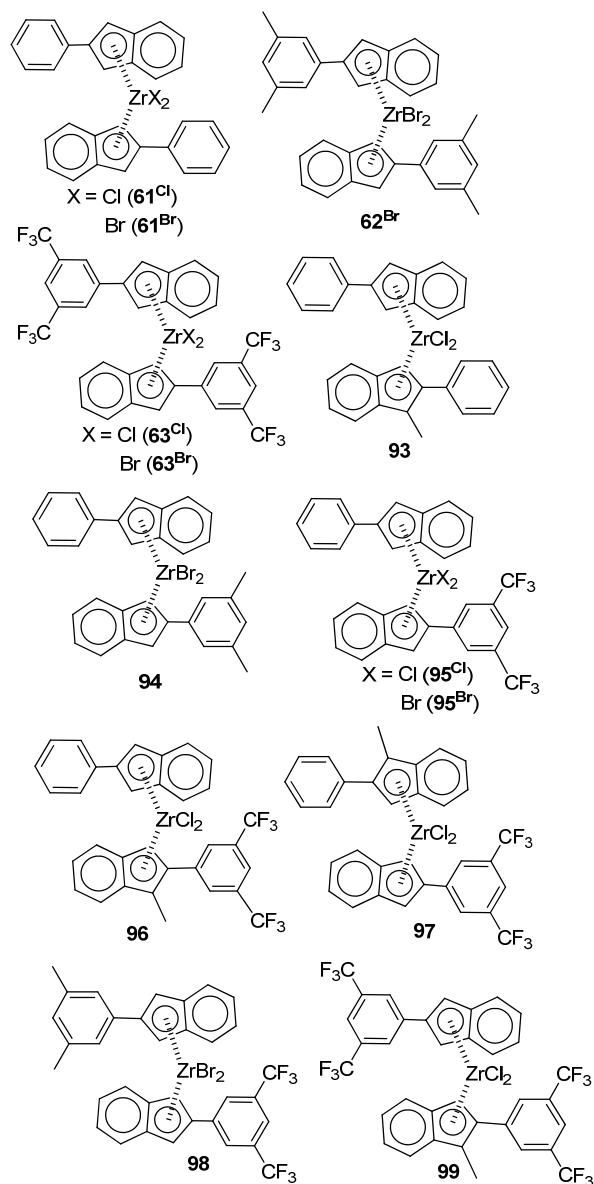


表 15 催化剂 **61**~**63** 和 **93**~**99** 的催化结果^a

Table 15 Catalytic results of catalysts **61**~**63** and **93**~**99**

Entry	Cat.	Activity ^b	$M_w/(\times 10^4)$	PDI	mmmm/%
1	61^{Cl}	27.19	45.9	3.7	28
2	61^{Br}	27.30	39.3	3.2	28
3	63^{Cl}	32.89	50.5	5.7	69
4	63^{Br}	30.04	53.8	5.2	67
5	62^{Br}	8.55	24.0	3.0	23
6	93	30.69	29.3	3.8	14
7	94	16.11	31.3	2.9	21
8	95^{Cl}	15.79	34.8	3.3	35
9	95^{Br}	12.50	30.6	2.8	33
10	96	14.80	21.7	4.4	31
11	97	19.84	26.2	3.7	24
12	98	23.90	24.9	4.4	54
13	99	11.30	27.0	6.5	41

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

茛基 2-位苯环 3',5'-位三氟甲基取代均配的 63^{Br} /MAO 产生聚合物的等规度达到 67%~69%，而苯环 3',5'-位甲基取代均配的 62^{Br} /MAO 仅有 23%；相应的，无取代和苯环 3',5'-位三氟甲基取代混配的 95 /MAO 给出 33%~35%，无取代和苯环 3',5'-位甲基取代混配的 94 /MAO 给到 21%；苯环 3',5'-位三氟甲基取代和苯环 3',5'-位甲基取代混配的 98 /MAO 则产生 54% 的 mmmm 值。总体上三氟甲基吸电子取代基有助于提升聚合物的等规度。在茛基五元环 1-位甲基取代的混配体系 93 /MAO、 96 /MAO、 97 /MAO、 99 /MAO 中也给出类似的结果。

这些催化体系的反应活性基本上在一个数量级内变化，产生聚合物的分子量也是如此，与取代基的电子特性、取代位置、以及结构对称性不存在一定的比例关系或规律性。

1999 年，德国 Max-Planck 煤炭研究所 Reetz 课题组^[230]报道了另一类硼基桥联茂金属催化剂 *rac*-Ph(Et₂O)B(Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**100**)、*rac*-Ph(THF)B(Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**101**)、*rac*-Ph(Me₃P)B(Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-**102**) (表 16) 及其聚合性能。*rac*-**100**/MAO 在 200 kPa 丙烯压力下的活性整体不高，活性受 Al/Zr 和反应温度的影响，但是 PP 的等规度很高，室温下的立体规整度高达 96%。*rac*-**101**/MAO 的性能没有提及，*rac*-**102**/MAO 的活性较低。给电子体配位到 B 中心，与 Ashe 组^[227]的胺基 σ -键联到 B 中心的结果类似。尽管没有数据证明，这种配位有可能因 MAO 的作用发生解离。

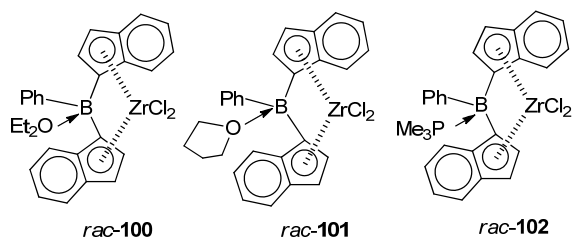


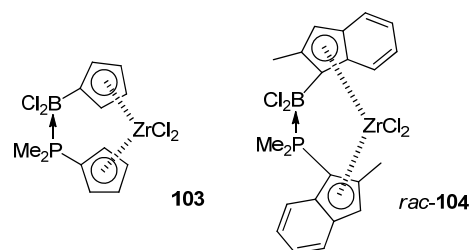
表 16 催化剂 *rac*-**100** 的催化结果^a
Table 16 Catalytic results of catalysts *rac*-**100**

Entry	Cat.	Al/Zr	T_p /°C	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	mmmm/%
1	<i>rac</i> - 100	1000	20	3.57	31.5	96
2	<i>rac</i> - 100	220	40	8.58	16.1	93
3	<i>rac</i> - 100	1000	40	11.53	12.9	90
4	<i>rac</i> - 100	5000	40	13.51	9.7	93
5	<i>rac</i> - 100	1000	60	1.91	6.2	85

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

德国 Bayer 公司的 Starzewski 等^[231]结合膦基和硼基，合成了 P→B 键桥联的茂金属催化剂 (Me₂PCp)(Cl₂BCp)ZrCl₂ (**103**) 和 *rac*-[Me₂P(2-MeInd)]-[Cl₂B(2-MeInd)]ZrCl₂ (*rac*-**104**)。化合物 **103** 的单晶结构

数据显示 P→B 键长为 1.98 Å，两 Cp 基团的外延夹角很宽 (127.9°)，整个化合物的结构无任何对称性 (C₁)。**103**/MAO 在乙烯的聚合中显示很好的活性。*rac*-**104**/t-Bu₃Al/Me₂PhNHB(C₆F₅)₄ 在室温、200 kPa 丙烯压力、甲苯溶剂中催化丙烯生成 97% 等规度的聚丙烯，mmmm 值为 92%，没有发现 2,1-插入缺陷， T_m 为 161/158 °C (DSC 第一轮和第二轮热循环测试)， M_n 达到 422000 道尔顿。本体聚合生成聚丙烯的等规度达到 98%，mmmm 值为 94%， T_m 测试值为 165/158 °C， M_n 为 2.0×10^6 道尔顿。本体聚合温度升高至 50 °C 时， M_n 降至 434000 道尔顿，同时等规度也降至 92% (mmmm 值为 82%)。



茂锆催化剂的立体定向控制性会随着初级生长链端的异构化(即差向异构化)有一定程度的降低，也称之为链端结构拓扑性效应，这种特性与配体结构、聚合温度以及丙烯浓度等密切相关。2000 年，Resconi 研究组^[232]考察报道过的催化剂 *rac*-**77** 在不同温度、丙烯浓度以及氢气浓度下全同立构选择性的链转移和异构化反应。

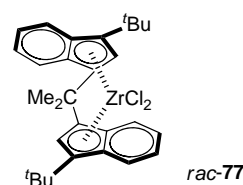


表 17 的结果与前述研究结果基本相同^[54]。对聚合物进行分析，乙烯端基 β -H 的化学位移在 δ 4.69 和 4.77 处，而甲基迁移后烯丙基中 β -H 的化学位移多数在 δ 5.0 和 5.8。由此可见，该体系中的链转移异构化形成了异丁烯端基，相应的化学位移为 δ 4.9，呈双峰特征。这种转移总是优于其它的方式，证实 β -Me 转移是丙烯聚合中最重要的链转移反应之一，而 β -H 转移对链端结构的形成仅有较小的贡献。这是典型的聚合链向单体转移的结果。正如前述研究中提及的^[54]，这种链端基的形成受催化剂体系包括结构、反应温度、丙烯浓度等多方面的影响。实验数据验证了这些作用结果，尽管文中没有特别说明，但是链转移异构化反应基本上遵循有机化学反应原理。

表 17 催化剂 *rac*-77 的催化结果^a
Table 17 Catalytic results of catalysts *rac*-77

Entry	Cat.	[M]/ (mol·L ⁻¹)	T _p / °C	Activity ^b	M _v / (10 ⁴)	mmmm/ %
1	<i>rac</i> -77	9.1	70	1184.4	2.53	91.2
2	<i>rac</i> -77	9.1	70	1194.9	2.34	89.0
3	<i>rac</i> -77	10.0	60	1753.9	4.44	93.6
4	<i>rac</i> -77	10.7	50	1366.5	8.94	94.8
5	<i>rac</i> -77	10.7	50	1085.9	8.80	94.9
6	<i>rac</i> -77	11.3	40	1232.1	13.08	95.9
7	<i>rac</i> -77	11.3	40	1278.2	11.75	nd
8	<i>rac</i> -77	11.7	30	754.5	22.11	96.7
9	<i>rac</i> -77	12.0	20	351.4	41.04	96.8
10	<i>rac</i> -77	12.0	20	194.9	45.54	nd

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

同年,德国 Max-Planck 煤炭研究所的 Fink 课题组^[233]报道了系列受限几何硅基桥联单茂-胺基钛金属催化化合物 Me₂Si(Me₄Cp)(NR)TiCl₂ 及其丙烯聚合催化性能,其中胺基键联有手性基团,与手性碳相连的基团从萘基(**105**)变化到环己基(**106**)、叔丁基(**107**)、苄乙基(**108**)、联苯基(**109**)、苯基(**110**)、苜基(**111**).由于这些基团的变化,催化剂的反应活性以及产生的聚丙烯的微结构也发生变化.如图所示,在 202 kPa 丙烯甲苯溶剂中, **105**/MAO 的催化活性随温度的变化有一定差异, 7~28 °C 范围的催化活性维持在 25.07~28.83 kg (PP)/g (Ti)·h, 温度升至 35 °C 时,活性降为 16.78 kg (PP)/g (Ti)·h. 低温得到的聚丙烯的分子量高,分子量分布也较宽.所有给出的聚合物的全同立构规整度也都接近 50%. 温度升高,等规度降低.这反映出催化剂的受限几何结构对产物等规度的控制随着分子热运动的加剧呈减弱趋势.这种结构调控性也显著地反映在手性基团的变化上.针对刚性芳香基团稍小的苯基和联苯基,得到聚丙烯的等规度急剧降低至 14.0% (**110**/MAO)和 14.9% mmmm (**109**/MAO),而柔性基团如环己基(4.0%, **106**/MAO)、叔丁基(6.5%, **107**/MAO)、苄乙基(3.4%, **108**/MAO)则更低,居于两者之间的苜基给出等规度为 11.8% mmmm (**111**/MAO).显然,手性基团特征对产物结构的控制所起的作用甚微,起主要作用的仍然是基团的刚性和空间大小.此外,他们也考察了 **105**/MAO 在不同溶剂中的催化效果,反应活性从大到小的变化是:邻-二氯苯>二氯甲烷>甲苯>正己烷.极性溶剂有助于反应中形成活性中心离子的分立,同时甲苯易与阳离子活性中心配位以及正己烷有较低的溶解性等,这些都是导致活性差异的原因.生成聚丙烯的分子量以及分子量分布也显示出差异,其中的原因尚不清楚.

具有旋光位点结构的催化剂能够控制丙烯高立体选择性聚合,生成等规聚丙烯,这点已经毋庸置疑.那

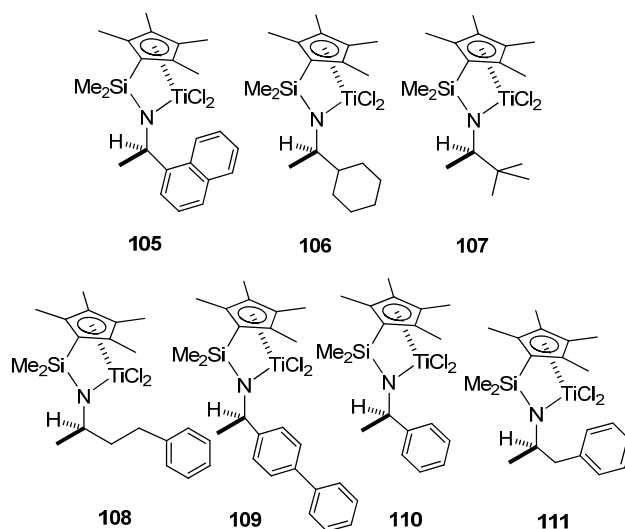


表 18 催化剂 **105**~**111** 的催化结果^a
Table 18 Catalytic results of catalysts **105**~**111**

Entry	Cat.	T _p /°C	Activity ^b	M _w /(×10 ⁴)	PDI	mmmm/%
1	105	7	25.07	4.83	1.8	56.1
2	105	15	28.83	3.36	1.8	54.5
3	105	28	26.49	2.16	2.0	51.7
4	105	35	16.78	2.44	1.4	47.6
5	106	30	17.11	7.624	1.7	4.0
6	107	30	138.43	26.91	1.8	6.5
7	108	30	16.00	6.31	1.3	3.4
8	109	30	82.88	17.92	1.4	14.0
9	110	35	21.41	6.32	1.8	14.9
10	111	35	4.91	6.99	1.5	11.8

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO, pressure: 200 kPa. ^b kg (PP)/g (Ti)·h.

么合理设计这种催化剂则需要关注催化剂结构参量对聚合结果的影响趋势.1994年 Spaleck 等^[174]报道的催化剂 *rac*-51 具有很好的旋光位点控制特性.2001年, Ewen 课题组^[234]则改变茚环中的并苯基为吡咯基(*rac*-88、*rac*-89、*rac*-112)以及噻吩基(*rac*-113、*rac*-114、*rac*-115),进而考察这些结构的变化对催化结果的影响. S 原子的电负性(2.58)与 C 原子(2.55)的相当,而 N 原子(3.04)的较高.因此,吡咯环相对于噻吩环和苯环有较差的给电子能力.

催化性能测试以 MAO 为助剂、反应温度为 70 °C、甲苯为溶剂. *rac*-51、*rac*-88、*rac*-112 和 *rac*-115 的反应活性在同一个量级[3551.85~5678.58 kg (PP)/g (Zr)·h], *rac*-113 [21409.78 kg (PP)/g (Zr)·h]和 *rac*-114 [9318.13 kg (PP)/g (Zr)·h]的活性比较高.再仔细比较可以发现:(1)噻吩环较苯环有较高的活性,而吡咯环活性最低,这与吡咯环的弱给电子能力相关;(2)吡咯环上的甲基取代比未取代的活性降低;(3)噻吩茚基中 4-位苯环上单甲基和二甲基取代使反应活性逐步降低.显然,配体的立体空间和电性均对反应活性有很大的影响.

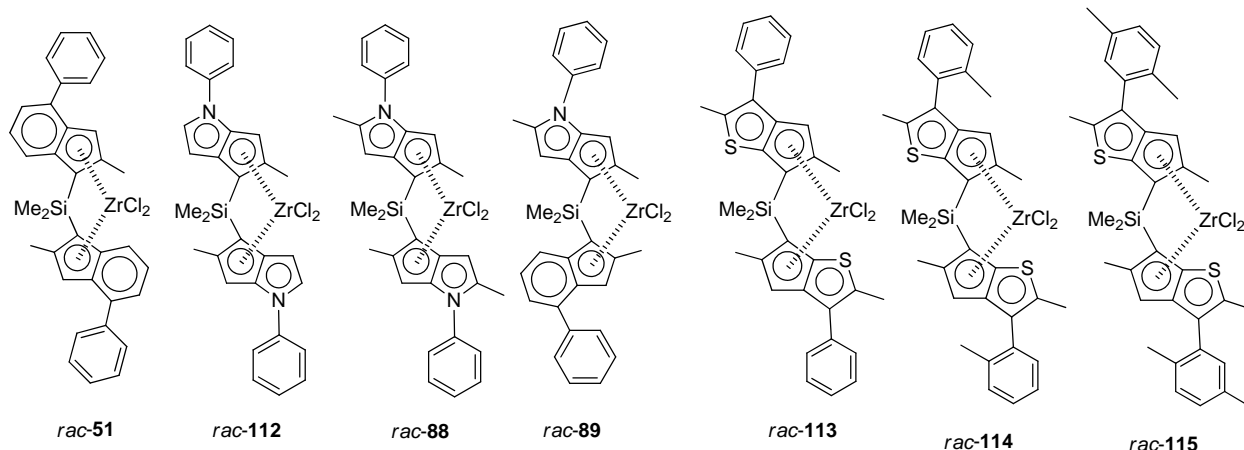


表 19 催化剂 *rac-51*、*rac-88*~*rac-89* 和 *rac-112*~*rac-115* 的催化结果^a
Table 19 Catalytic results of catalysts *rac-51*、*rac-88*~*rac-89* and *rac-112*~*rac-115*

Entry	Cat.	Activity ^b	M_w ($\times 10^4$)	T_m /°C	mrrm/%	2,1-units
1	<i>rac-51</i>	5678.58	118.4	156	0.1	0.4
2	<i>rac-112</i>	4856.39	14.5	146	2.1	0.1
3	<i>rac-88</i>	3551.85	19.8	155	1.4	0.1
4	<i>rac-113</i>	21409.8	44.5	156	0.4	0.3
5	<i>rac-114</i>	9318.13	60.4	160	0.3	0.2
6	<i>rac-115</i>	5251.04	79.5	160	0.2	0.2
7	<i>rac-51</i> *	23272.4	242	157	0.1	0.4
8	<i>rac-112</i> *	9712.36	53	147	nd	nd
9	<i>rac-113</i> *	54854.0	122	157	0.4	0.2
10	<i>rac-114</i> *	36372.0	182	160	0.3	0.2
11	<i>rac-115</i> *	14941.2	299	161	0.2	0.2

^a Solvent: toluene, temperature: 70 °C, *H₂ addition. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.

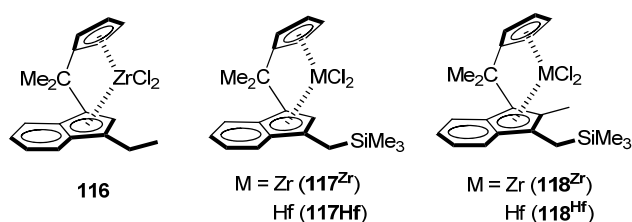
从动力学的角度考虑,聚合物的分子量正比于链增长和链终止的速率之比.与催化剂 *rac-51* (118.4 万)相比,噻吩基催化剂给出低得多的 M_w 聚丙烯(*rac-113* 为 44.5 万, *rac-114* 为 60.4 万, *rac-115* 为 79.5 万),而吡咯基催化剂给出更低的 M_w 聚丙烯(*rac-112* 为 14.5 万, *rac-88* 为 19.8 万).噻吩环较苯环有微弱的给电子能力,因而与 Zr 的作用稍弱,这反过来增强了 Zr 与聚合链的 β 位抓氢作用,因而链终止速率变大.吡咯环的电性作用更明显.同时,这种电性作用使得 Zr 中心的电正性变得相对更强,与丙烯中烯键的络合作用也增强.噻吩环微弱的给电子能力使得丙烯分子经与 Zr 中心作用插入聚合链的速率快得多,因而表现出很高的反应活性.然而,吡咯环很弱的给电子能力会导致丙烯分子的烯键对 Zr 的强络合作用,这种作用反而降低了丙烯分子的插入速率.因此反应活性不高,这些推断均得到实验结果的验证.再比较 *rac-113*~*rac-115* 给出的 M_w 的变化,4 位苯环上的甲基取代影响与对反应活性的影响正好相反.如果考虑空间位阻,其对链增长的反应速率应该有较大的影响.显然,立体空间位阻使得链增长速率加大,因而 M_w 变高. *rac-88* 和 *rac-89* 给出聚丙烯取代是否造成电性差异,这一点可能需要结合量化计算来确定.此外,选

用 MAO 为助剂,必然涉及到聚合链向 MAO 的链转移,因而也影响到 M_w .因此有必要使用非链转移能力的助剂如 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (通常需要加入烷基交换剂 Al/Bu_3)考察聚合性能. *rac-113* (56.4 万)和 *rac-114* (116.5 万)的考察结果显示得到聚丙烯的 M_w 均有增加,但是反应活性都降低了[*rac-113* 为 7531 kg (PP)/g (Zr)•h, *rac-114* 为 6062 kg (PP)/g (Zr)•h].相对于 β -H 迁移的链终止方式, H₂ 的“切割”是另一种链释放方式.在相同的反应温度、压力、溶剂下和 MAO 为助剂时,临氢聚合不论活性还是 M_w 均有很大幅度的提升.除了 *rac-115* 给出超过 20000 的 M_w 外,这几种催化剂的差异性仍然存在,变化也同非临氢情况(Entries 7~11).这些结果说明, H₂ “切割”的链终止方式使得 β -H 迁移的链释放方式相对减弱,因而丙烯的插入、链增长、链转移、链终止反应进行顺利,当然配体的立体空间和电性作用也还都存在.

作为对比,“假”内消旋结构的 *rac-89* 也进行了性能测试,呈现中等程度的立体选择性调控.

丙烯聚合可以生成等规、半等规、间规、等规-无规嵌段以及无规聚丙烯. C₂ 对称性结构的茂金属催化剂倾向于生成等规聚丙烯,而 C₁ 对称性结构则产生其它系列立体选择性结构的聚丙烯,这又取决于茂配体环上

的取代基. 自 1988 年起, Ewen 和 Razavi 等^[142]就报道了 C_s 对称性的桥联茂金属催化剂 $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-RCp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{'Pr}, \text{'Bu}; \text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), 用于丙烯的间规聚合. 1996 年 Bercaw 等^[172]报道 C_1 对称性的双硅基桥联的茂金属催化剂 $(\text{Me}_2\text{Si})_2(4\text{-RCp})(3,5\text{-iPr}_2\text{Cp})\text{MCl}_2$ [$\text{R}=\text{H}, \text{'Pr}, (1R,2S,5R)\text{-menthyl}$], 是第二类用于丙烯间规聚合的催化剂. 2001 年, Waymouth 组^[235]进一步探究 C_1 对称性桥联的 Cp-Ind 茂金属催化剂 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(3\text{-EtInd})\text{ZrCl}_2$ (**116**)、 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(3\text{-CH}_2\text{SiMe}_3\text{Ind})\text{MCl}_2$ ($\text{M}=\text{Zr}$ (**117^{Zr}**), Hf (**117^{Hf}**))、 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(2\text{-Me-3-CH}_2\text{SiMe}_3\text{Ind})\text{MCl}_2$ [$\text{M}=\text{Zr}$ (**118^{Zr}**), Hf (**119^{Hf}**)], 应用于聚丙烯的间规聚合. 环中多取代的结果好于单取代和无取代的, 在单取代中硅基取代又显优(表 20).



对于 C_1 对称性的桥联茂金属催化剂, 间规聚合的反应机理涉及到丙烯单体在两个不同的位点间进行交替的链增长反应. 严格的说, C_s 对称性结构对位点的间规聚合控制既不充分, 也无必要. 不过, 在这些催化剂中, 3 位和/或 2 位的取代降低了桥联配体的对称性, 或许对丙烯的间规聚合很好的贡献.

尽管茂金属催化剂在调控聚烯烃的合成方面有着广泛的优点, 但是还不能达到像负载型的 Ziegler-Natta 催化剂那样用于工业生产, 例如用于气相或浆聚合^[132]. 但是, 茂金属催化剂的负载化操作研究已经开始^[25,236~239]. 目前报道的研究方法有四种: (1)将茂金属化合物通过物理或化学吸附的方式附着于硅胶载体的

表面(也称直接异质化法); (2)将茂金属化合物与 MAO 作用后吸附到载体表面; (3)先将 MAO 附着到载体表面, 再吸附和活化茂金属化合物(也称间接异质化法); (4)将茂金属化合物通过配体共价键联的方式接到载体上, 然后用 MAO 活化. 第一种方法容易得到高 M_w 的聚合物, 但是立体选择性调控差. 第四种由于载体表面硅烷基的种类不同, 容易产生不同的活性物种. 最可信的可能是第三种, 能够很好地保持茂金属的立体结构化学特性及其调控能力.

2001 年, Kaminsky 等^[240]基于报道过的茂金属化合物 *rac*-**54**, 研究了均相和非均相条件下催化丙烯聚合的性能. 研究工作有六个方面, 分别是: (1) *rac*-**54**/MAO 用于甲苯溶液聚合; (2) *rac*-**54**/MAO 用于本体聚合; (3) *rac*-**54**/MAO/SiO₂ 用于本体聚合; (4) *rac*-**54**/MAO/SiO₂ 用于甲苯溶剂的淤浆聚合; (5) *rac*-**54**/MAO/SiO₂ 用于 NaCl 搅拌床的聚合; (6) *rac*-**54**/MAO/SiO₂ 用于聚乙烯搅拌床的聚合. 在非均相反应过程中, 进一步使用 Al*i*Bu₃ 为共活化剂, 因为使用 MAO 会导致可溶性催化剂物种的剥裂和活化, 影响到催化物种的反应. 过程(1)的结果显示反应在 30 °C 下最佳, 高于此温会引起催化剂的失活, 可能源于双金属间的反应. 过程(2)至(6)中的反应活性比(1)低, 但是在较高温度下都保持很好的热稳定性, 尤其对于气相反应, 温度可以至 75 °C. 过程(2)的本体聚合可认为是有效的非均相反应. Spaleck 报道相应的聚合活性在 75 °C 达到 9591.8 kg (PP)/g (M)·h, 本实验结果显示在 60 °C 达到 3546 kg (PP)/g (M)·h. 均相和

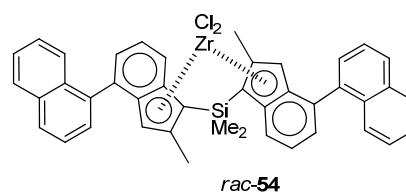


表 20 催化剂 **116**~**118^{Hf}** 的催化结果^a

Table 20 Catalytic results of catalysts **116**~**118^{Hf}**

Entry	Cat.	$P/10^5 \text{ Pa}$	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_w/(\times 10^4)$	PDI	rrrr/%
1	116	8.8	20	13.16	0.42	nd	49
2	117^{Zr}	5.8	0	7.67	1.17	1.8	65
3	117^{Zr}	8.8	20	47.14	1.20	1.3	66
4	117^{Zr}	6.2	20	20.83	1.27	2.0	53
5	117^{Zr}	3.6	20	14.25	1.19	2.0	49
6	118^{Zr}	5.8	0	28.50	3.58	2.1	75
7	118^{Zr}	8.8	20	108.53	3.09	2.1	74
8	118^{Zr}	6.2	20	33.98	2.44	2.1	69
9	118^{Zr}	3.6	20	23.02	2.25	2.0	66
10	117^{Hf}	8.8	20	1.68	11.45	1.9	43
11	118^{Hf}	8.8	20	6.16	32.6	2.6	58

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (M)·h.

表 21 催化剂 *rac*-54 的不同状态下的催化结果^aTable 21 Catalytic results of catalyst *rac*-54

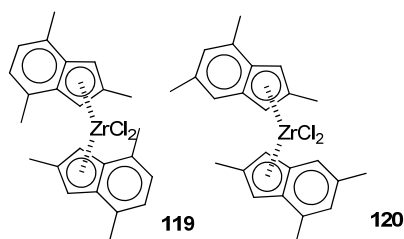
$T_p/^\circ\text{C}$	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0	77.83	26.31	0.110	5.481	6.577	6.577
15	1004	37.27	0.220	7.673	6.577	7.763
30	3584	100.9	0.877	14.25	7.673	20.83
45	5233	160.0	1.206	50.43	50.43	26.31
60	3546	274.1	1.864	40.56	66.87	114.0
75	nd	nd	nd	nd	85.50	122.8

^a kg (PP)/g (Zr)·h.

非均相催化仍存在着差异. 对于负载型的非均相聚合, 以过程 6 的结果最佳, 温度越高, 反应活性越好. 但是, 高于 75 °C 的结果没有.

聚丙烯的熔点测定结果显示, 非负载的(1)和(2)给出的聚丙烯的熔点在 165~160 °C, 而於浆聚合的(3)和(4)的熔点在 155~150 °C, 气相反应的(5)和(6)的熔点在 150~145 °C. 非均相聚合产物给出较低的熔点, 这可以解释为丙烯分子插入聚合链方位的“错误”数量较大, 在气相反应中, 这种“错误”量更大. 丙烯分子的插入“错误”会导致聚合物的整体规整度降低, 影响了聚合物的物性. 同时气相反应中, 单体的相对浓度也较低, 因而丙烯分子在金属中心的配位占位频率也会低, “错误”量偏大可以理解. 进一步考虑, 针对不同状态的聚合反应过程, 单体浓度的相对降低也会使得反应的链消除速率增加, 因此, (1)和(2)过程给出聚丙烯的 M_w 是其它非均相反应的 5~10 倍. 聚合反应温度对 M_w 也有很大的影响.

2001 年浙江大学的 Feng 课题组^[241]报道如表 22 所示的两个非桥联茂金属催化剂(2,4,7-Me₃Ind)₂ZrCl₂ (**119**)和(2,4,6-Me₃Ind)₂ZrCl₂ (**120**). 在甲苯溶液、MAO/AlⁱBu₃助剂作用下, 化合物 **119** 和 **120** 均有活性, 但是受温度的影响很大. 化合物 **119** 在 -15 °C 时的反应活性最好, 达到 37.05 kg (PP)/g (Zr)·h, 而 **120** 在 0 °C 时的活性最佳, 为 14.58 kg (PP)/g (Zr)·h. 产生聚丙烯的 M_w 则都随温度升高而降低, 但是等规度变化很小, 也只在较低水平.



继 Waymouth 等报道非桥联的对称性取代的双茈萘茂金属化合物可以产生等规和无规结构嵌段共聚的聚丙烯后, 2001 年, Alt 课题组^[242~243]在取代基的链长方面

表 22 催化剂 **119**~**120** 的催化结果^aTable 22 Catalytic results of catalysts **119**~**120**

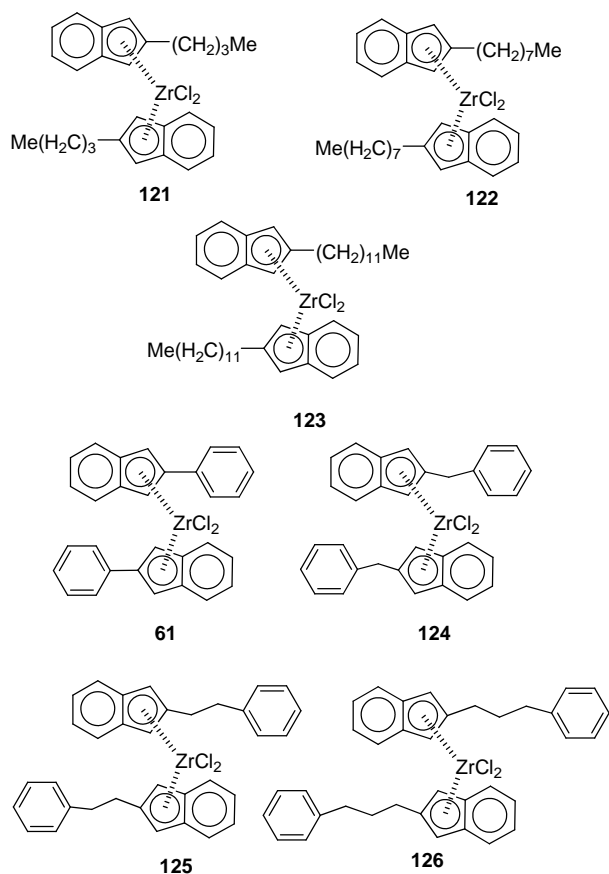
Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	119	-15	37.05	54.2	2.10	15.0
2	119	0	19.51	11.68	1.84	14.5
3	119	25	1.425	14.06	2.43	14.7
4	120	-15	6.139	19.96	3.76	15.9
5	120	0	14.58	8.32	1.86	16.8
6	120	25	9.647	1.31	2.21	15.4

^a Solvent: toluene, pressure: 101 kPa, cocatalyst: AlⁱBu₃/MAO, time: 1 h. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

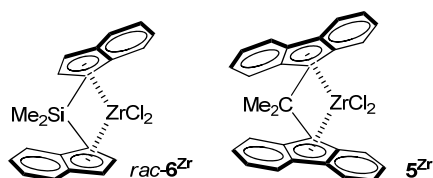
探究是否有很大的影响, 因为长链取代基似乎有助于稳定催化剂的 *rac*-或 *meso*-态结构. 他们合成了催化剂 [2-(CH₂)₃MeInd]₂ZrCl₂ (**121**)、[2-(CH₂)₇MeInd]₂ZrCl₂ (**122**)、[2-(CH₂)₁₁MeInd]₂ZrCl₂ (**123**)、[2-(CH₂)₂PhInd]₂ZrCl₂ (**124**)、[2-(CH₂)₂MeInd]₂ZrCl₂ (**125**) 和 [2-(CH₂)₃PhInd]₂ZrCl₂ (**126**). 以 AlⁱBu₃/MAO 为助剂、甲苯为溶剂, 聚合反应测试显示, 烷基链取代基催化剂 **121**~**123** 的反应活性受温度影响更大. 低温(0 °C)时的活性是温度高(30 和 60 °C)时的 2~4 倍. 而取代基链的长度对活性影响不大(表 23, Entries 1~9). 0 °C 时聚丙烯的 M_w 也远大于 30 和 60 °C, 但是等规 mmmm 值变化相对较小. 当取代基为苯基(**61**)以及苄基(**124**)时, 30 °C 时的反应活性最佳, 进一步变为乙苯基以及丙苯基时, 0 °C 时的活性要好于 30 和 60 °C (Entries 10~21). 聚丙烯产物的 M_w 和等规 mmmm 值的变化则与 Entries 1~9 类似.

这些结果表明, 茈萘取代基的大小对催化剂的 *rac*-和 *meso*-结构有一定影响, 但不是主要决定因素. 显然, 温度的影响更大, 也就是说温度对茈萘围绕着 Zr 中心旋转的影响要远大于取代基的影响. 温度的提高, 也大大促进了 β -H 消除反应速率, 因而 M_w 值随着温度升高而降低. 但是反应活性随着温度的升高而降低, 这一点的缘由并不清楚. 这 7 种催化剂在低温时整体上给出较高的 mmmm 值, 显示低温时茈萘的旋转震荡速率慢, 有利于催化剂 *rac*-构型的保持. 低温时的高活性也应基于这个原因.

2002 年, 巴西高分子研究所 Conte 课题组继 Kaminsky^[240]的工作后, 报道茂金属化合物 *rac*-6^{Zr} 与 5^{Zr} 分别均相和异相 (**1A**, *rac*-6^{Zr}/MAO/SiO₂; **2A**, 5^{Zr}/MAO/SiO₂; *rac*-6^{Zr}+5^{Zr}/MAO; **3A**, *rac*-6^{Zr}+5^{Zr}/MAO/SiO₂)催化丙烯的聚合^[244]. *rac*-6^{Zr} 主要调控生成等规聚丙烯, 5^{Zr} 则调控生成间规聚丙烯. 表 24 的结果显示, 针对 *rac*-6^{Zr} 和 **1A**, 负载后的活性有所降低, 分别为 135.4 和 84.30 kg (PP)/g (Zr)·h, 但是产物的 M_w 变大(*rac*-6^{Zr} 为 3.3 万, **1A** 为 10.1 万), mmmm 值则略有升高. *rac*-6^{Zr}+5^{Zr}/MAO 和 **2A** 的变化趋势类似, rrrr 值分别为 54.51% 和 65.83%. 当将 *rac*-6^{Zr} 和 5^{Zr} 混合后, 负载型的活性较



高, 并且受温度和压力影响. 温度升高, 活性提高 (Entries 6 和 8); 压力升高, 活性也提升 (Entries 6 和 10 以及 8 和 9).



不同结构的茂金属催化剂往往给出不同的催化结果, 特别是产生不同结构的聚丙烯, 这显现了催化剂的调控能力. 因此, 研究和开发新型的茂金属催化剂特别引人关注. Waymouth 课题组^[188,189,216~218,229]报道的茂金属催化剂 **61**(表 25)可以得到 mmmm 在 6%~76% 范围变化的聚丙烯. 而 mmmm 在 19%~50% 范围的聚丙烯往往显示聚烯烃弹性体材料性能. 对聚丙烯规整度微结构的调控实际上取决于茂环配体的变化以及反应条件. 2002 年, Waymouth 课题组^[27,245]合成了催化剂 [2-(3,5-^tBu₂)C₆H₃Ind]₂ZrCl₂ (**127**), 即在茚环 2 位苯基的 3,5-位接上 ^tBu, 目的是看空间和电子特性均具有的 ^tBu 是否对催化剂的构象态有很大的影响, 进而影响到动力学反应过程中的丙烯链增长行为.

表 23 催化剂 **61** 和 **121**~**126** 的催化结果^aTable 23 Catalytic results of catalysts **61** and **121**~**126**

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	mmmm/%
1	121	0	87.5	51.1	14.6
2	121	30	20.3	8.88	13.1
3	121	60	17.0	2.18	11.4
4	122	0	57.7	57.6	17.0
5	122	30	31.4	9.71	12.9
6	122	60	20.8	4.12	8.9
7	123	0	50.4	65.6	15.7
8	123	30	27.8	7.15	15.3
9	123	60	13.2	3.94	8.1
10	61	0	14.3	85.1	26.0
11	61	30	32.2	23.2	19.6
12	61	60	23.3	2.59	12.2
13	124	0	26.2	21.2	37.4
14	124	30	45.2	5.69	29.6
15	124	60	32.8	2.51	18.4
16	125	0	273.9	10.5	14.1
17	125	30	53.2	6.96	10.3
18	125	60	48.5	8.90	8.8
19	126	0	48.8	96.3	14.0
20	126	30	20.5	7.96	12.0
21	126	60	14.0	2.53	7.2

^a Solvent: toluene, cocatalyst: Al^tBu₃/MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

表 24 催化剂 *rac*-**6Zr** 和 **5Zr** 的不同状态下的催化结果^aTable 24 Catalytic results of catalysts *rac*-**6Zr** and **5Zr** under varied states

Entry	Cat.	$P/10^5 \text{ Pa}$	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	mmmm/%
1	<i>rac</i> - 6Zr	4	50	135.4	3.3	76.71
2	1A	4	50	84.30	10.1	82.95
3	5Zr	2	60	67.31	6.5	0
4	2A	2	60	44.24	13.0	0
5	<i>rac</i> - 6Zr + 5Zr	4	50	90.77	10.1	46.44
6	3A	4	40	115.4	8.4	41.78
7	3A	3	60	121.20	4.3	41.44
8	3A	4	80	175.0	4.0	41.23
9	3A	2	80	60.09	3.6	41.55
10	3A	2	40	47.71	1.42	57.77

^a Solvent: toluene, time: 1 h. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

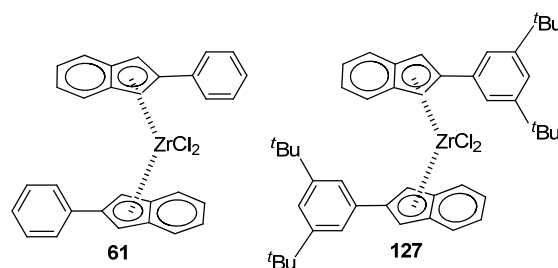


表 25 催化剂 **127** 的催化结果^a
Table 25 Catalytic results of catalyst **127**

Entry	[C ₃ H ₆](M)	Activity ^b	M _n /(10 ⁴)	PDI	mmmm/%
1	1.2	43.85	7.07	2.8	40
2	1.7	20.72	10.0	3.2	59
3	2.2	27.30	9.01	3.2	65
4	2.7	22.14	15.4	3.5	70
5	3.3	26.53	16.2	3.6	76
6	3.8	53.17	11.9	3.3	75
7	11	23.46	6.47	3.8	78

^a Solvent: toluene, catalyst system: **127**/MMAO, temperature: 20 °C. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

在甲苯溶剂中, 40 °C 时 **61** 和 **127** 的聚合反应速率相当, 到 60 °C 时, **127** 的活性要高于 **61**, 且 **127** 给出等规度高的聚丙烯. 进一步对 **127** 考察发现, 反应活性和产物的分子量以及 mmmm 值在相同条件下受丙烯浓度的影响很大. 随着浓度的升高, **127** 的反应活性以及聚丙烯的分子量呈现无规律变化, 但是分子量分布相对集中, mmmm 值则随之升高. 不同取代基的茂金属呈现不同的立体聚合控制特性, 这与催化剂所处的构象态相关, 总体上体现在四个方面: (1) 各种构象态的弛豫时间; (2) 既定构象态的反应控制性; (3) 构象态转换时链增长速率的变化; (4) 不同构象态之间的平衡性. 形成每个特定微结构链片段必然对应于茂金属催化剂的一个构象态, 这个过程可以称为量子化稳态. 这些构象态转化后, 也相应产生一个新的聚合链微结构片段. 无数的微结构片段组成了最终的聚合物, 当然这是由无数个构象态控制反应形成. 因此, 我们必然会问, 在反应过程中这无数个构象态是有序变化, 还是统计性行为? 因为每一个研究工作者都希望有目的地控制. 因此, 本文的结果以及迄今为止所报道的其它结果可以发现, 体系中所涉及的任何变化都会影响到反应结果, 不以人的意志为转移. 这是一个及其复杂的聚合反应体系, 我们可以做的是设计不同的催化剂和控制反应条件. 随后考察发现, 助剂变化由 MMAO(modified methylalumoxane)变为 Ph₃CB(C₆F₅)₄ 或 B(C₆F₅)₃ 也会带来完全不同的结果, 这里不再述及^[246,247].

2003 年, 韩国科学与技术研究院的 Do 课题组^[248]报道如表 26 所示的催化剂 Me₂Si(Me₄Cp)(Ind)MCl₂ (M=Ti (**128^{Ti}**), Zr (**128^{Zr}**))和 Me₂Si(Me₄Cp)(2-MeInd)-MCl₂ (M=Ti (**129^{Ti}**), Zr (**129^{Zr}**)). 这是 C₁ 对称性的桥联茂金属催化剂, 该类催化剂能够用于合成等规-无规嵌段共聚的聚丙烯. 首例是 Chien 等^[52]报道的 **16^{Ti}**, 其次是 Collins 等^[181]的 Me₂X(Cp)(Ind)MCl₂ (X=C or Si, M=Ti, Zr, Hf). Razavi 等^[173]报道 Me₂C(2-RCp)(Flu)ZrCl₂ (R=H, Me, ^tBu)产生半等规-等规嵌段共聚聚丙烯. Miyake 等^[190]报道 Me₂X(3-^tBuCp)(3-^tBuInd)MCl₂ (X=C

or Si, M=Ti, Zr, Hf). Marks 等^[168,169]报道了 Me₂Si(Me₄-Cp)(3-RCp)MCl₂ [R=(±)menthyl, M=Zr, Hf].

以 MMAO 为助剂, 不同温度下的测试结果显示, **128^{Ti}** (960.9 kg (PP)/g (Ti)·h)和 **129^{Ti}** (280.4 kg (PP)/g (Ti)·h)在低温(-25 °C)时的催化活性最佳, 相应的聚丙烯的 M_n (**128^{Ti}**为 135 万, **129^{Ti}**为 30.1 万)和 mmmm 值 (**128^{Ti}**为 88.1%, **129^{Ti}**为 91.1%)也高. 温度升高, 这些值都急剧降低. 与之相反, **128^{Zr}** [293.3 kg (PP)/g (Zr)·h]和 **129^{Zr}** [112.2 kg (PP)/g (Zr)·h]在较高温度(50 °C)时的催化活性最佳, 但是相应的聚丙烯的 M_n 在低温时高, mmmm 值则相对于温度的变化不太明显. 显然, 金属钛基催化剂对温度的敏感性强, 温度升高可能导致其分解生成三价的钛, 该桥联茂配体的稳定性显得不足.

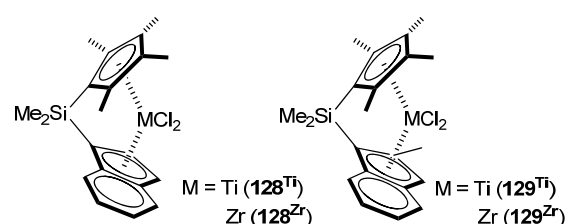


表 26 催化剂 **128^{Ti,Zr}** 和 **129^{Ti,Zr}** 的催化结果^a
Table 26 Catalytic results of catalysts **128^{Ti,Zr}** and **129^{Ti,Zr}**

Entry	Cat.	T _p /°C	Activity ^b	M _n /(×10 ⁴)	PDI	mmmm/%
1	128^{Ti}	25	2.690	1.52	1.78	0.717
2	128^{Ti}	0	10.36	6.45	3.24	0.827
3	128^{Ti}	-20	960.9	135	1.96	0.881
4	128^{Zr}	50	293.3	1.73	1.78	0.700
5	128^{Zr}	25	51.02	2.94	1.79	0.817
6	128^{Zr}	0	5.910	5.80	1.74	0.759
7	129^{Zr}	25	0.420	0.63	1.47	0.176
8	129^{Zr}	0	2.970	3.82	1.90	0.694
9	129^{Zr}	-25	280.4	30.1	2.65	0.911
10	129^{Zr}	50	112.0	3.20	1.84	0.640
11	129^{Zr}	25	38.73	6.17	1.83	0.788
12	129^{Zr}	0	9.950	9.12	1.95	0.770

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MMAO. ^b kg (PP)/g (M)·h.

2003 年 Collins 组^[249]总结了丙烯聚合反应动力学模型的主要特点, 报告了不对称茂金属催化剂催化丙烯聚合的研究, 并且考察了 C_s 对称的桥联茂金属催化剂活性中心阳离子和不同抗衡阴离子之间的作用. 以 **60^{ZrMe}** 为主催化剂的体系给出 PP 的微观结构基本上不受抗衡离子性质的影响, 表现出阳离子单活性态固有的反应特征. **17^{HfMe}**/MAO 或 **17^{HfMe}**/Ph₃CB(C₆F₅)₄ 体系中产生 PP 的立构规整度对丙烯浓度的变化敏感(表 27). 浓度一定时, 后者的立构规整度大于前者. 使用 B(C₆F₅)₃ 助剂, 得到的 PP 具有更高的立构规整性, 且微结构不随单体浓度的变化而变化. 这些结果显示, 在金属离子催化的烯烃聚合中抗衡阴离子对催化剂稳定性、活性和聚合物

分子量的影响很重要. 这种作用也取决抗衡阴离子与金属离子之间的缔合程度, 包括溶液或固态离子间的特异性键合作用等, 在这种情况下, 溶剂的选择尤为重要.

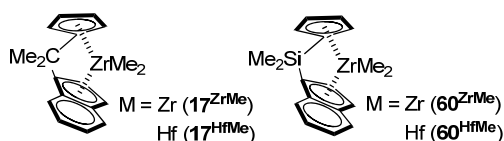


表 27 催化剂 $17^{Zr,Hf}$ 和 $60^{Zr,Hf}$ 的催化结果^a
Table 27 Catalytic results of catalysts $17^{Zr,Hf}$ and $60^{Zr,Hf}$

Entry	Cat.	Cocat.	Activity ^b	$M_w/(\times 10^4)$	PDI	mmmm/%
1	17^{ZrMe}	A	10	0.173	2.7	12
2	17^{ZrMe}	A	17	0.192	2.7	14
3	17^{ZrMe}	A	26	0.201	3.0	12
4	17^{ZrMe}	B	27	0.224	2.3	12
5	60^{ZrMe}	A	25	1.16	1.7	31
6	60^{ZrMe}	A	68	1.33	1.8	31
7	60^{ZrMe}	A	104	1.49	1.8	34
8	60^{ZrMe}	B	49	1.90	2.4	34
9	60^{ZrMe}	B	79	2.69	1.7	34
10	60^{ZrMe}	B	91	2.62	1.8	34
11	60^{ZrMe}	C	11	1.63	1.8	34
12	60^{ZrMe}	C	15	1.53	2.1	35
13	60^{ZrMe}	C	20	1.62	2.2	35
14	17^{HfMe}	A	1.5	2.62	2.3	38
15	17^{HfMe}	A	3.4	3.89	1.9	30
16	17^{HfMe}	A	5.5	4.81	2.0	28
17	17^{HfMe}	A	—	4.32	2.0	23
18	17^{HfMe}	B	12	3.23	1.8	44
19	17^{HfMe}	B	43	3.96	1.8	44
20	17^{HfMe}	B	64	3.94	1.6	39
21	17^{HfMe}	B	81	4.22	1.7	38
22	17^{HfMe}	C	2.0	2.22	2.1	48
23	17^{HfMe}	C	2.8	3.53	1.9	47
24	17^{HfMe}	C	3.8	3.42	1.7	47
25	17^{HfMe}	C	6.9	3.82	1.7	48
26	60^{HfMe}	A	7.5	9.91	2.2	51
27	60^{HfMe}	A	14	15.2	2.0	52
28	60^{HfMe}	A	19	18.8	2.8	52

^a Solvent: toluene; A: solid PMAO (1000 : 1, M=Zr; 2000 : 1, M=Hf); B: $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ (1.2 : 1, B : M); C: $B(C_6F_5)_3$ (1.2 : 1, B : M); temperature: 25 °C. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

现代聚烯烃工业会优先考虑负载型催化剂, 主要是防止反应器结垢, 并改善聚合物的形态和堆积密度. 相对于二氧化硅载体, 化学惰性的交联聚苯乙烯也是目前广为使用的载体. 使用有机聚合物作为载体需要设计茂金属催化剂处于立体选择性构象态, 以便在聚合过程中产生无规和全同立构序列的嵌段共聚物, 同时也要考虑到助剂活化的有效性.

2002年, Waymouth 组^[246]探究了聚苯乙烯负载的茂金属催化剂及其催化性能(表 28). 在 MAO 作用下, 负载型 **PS-SiO-61** 的催化活性为 4.10 kg (PP)/g (Zr)·h, 比

均相体系 **61** 低 4 倍左右[16.72 kg (PP)/g (Zr)·h], 而聚丙烯的 M_w 也略低(**PS-SiO-61** 为 29.8 万, **61** 为 33.9 万). 但是负载催化剂给出聚丙烯的分子量分布值低, 而 mmmm 值要稍高.

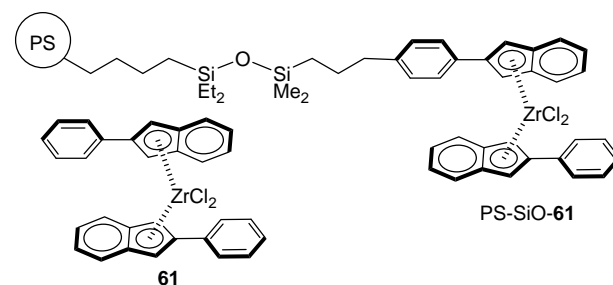
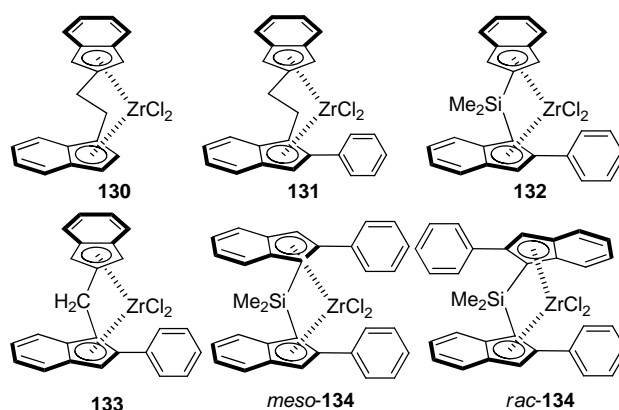


表 28 催化剂 **61** 和 **PS-SiO-61** 的催化结果^a
Table 28 Catalytic results of catalysts **61** and **PS-SiO-61**

Entry	Cat.	Activity ^b	$M_w/(\times 10^4)$	PDI	mmmm/%	$T_m/^\circ C$
1	PS-SiO-61	4.10	29.8	2.7	31.9	40~145
2	61	16.72	33.9	4.0	27.5	40~145

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO, temperature: 20 °C, pressure: 80 psig. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

同年, Waymouth 等^[53,250]报道了新型桥联茂金属催化剂 $CH_2CH_2(1-Ind)(2-Ind)ZrCl_2$ (**130**)、 $CH_2CH_2(2-Ind)[1-(2-Ph)Ind]ZrCl_2$ (**131**)、 $Me_2Si(2-Ind)[1-(2-Ph)Ind]ZrCl_2$ (**132**)、 $H_2C(2-Ind)[1-(2-Ph)Ind]ZrCl_2$ (**133**)、*meso*- $Me_2Si[1-(2-Ph)Ind]_2ZrCl_2$ (*meso*-**134**)、*rac*- $Me_2Si[1-(2-Ph)Ind]_2ZrCl_2$ (*rac*-**134**), 其中的茂配体是他们研究得比较多的茚基和 2 位苯基取代的茚基, 桥联基团分别是 CH_2CH_2 (**130** 和 **131**)、 CH_2 (**133**)、 Me_2Si (**132**、*meso*-**134** 和 *rac*-**134**), 与茚基的联接方式含 1,1 和 1,2 两种. 这样, 1,1 方式呈现的是 *meso* 和 *rac* 两种构象态, 而 1,2 方式是旁式构象态. 显然, 这些构象态对丙烯聚合的立体选择性的影响是文章研究的关键.



在乙基桥联的催化剂中, **131**/MAO 的活性比 **130**/MAO 高 3 倍左右, 但是后者给出产物的 M_w 是前者的 5 倍, 而且 mmmm 值也大得多. 2 位苯基取代使得催

剂的整体结构表现出良好的立体选择性控制. Me_2Si 桥联的 **132** 相对于 **131** 来说, 两茂环之间的开口增大, 因而反应活性有很大的改善, 只是 M_w 有一定程度的降低, mmmm 值则降低很大. 当进一步变为 CH_2 基团时, **133/MAO** 反应活性、产物的 M_w 以及 mmmm 值均急剧下降. *meso*-**134/MAO** 的活性低于 *rac*-**134/MAO**, 但是对丙烯的立体选择性调控很好, 使得 mmmm 值达到 87%, 给出聚丙烯的 M_w 达到 41.0 万. 这些结果与以往报道的 *rac*-和 *meso*-结构导致的催化性能差异性基本一致(表 29).

表 29 催化剂 **130**~*rac*-**134** 的催化结果^a
Table 29 Catalytic results of catalysts **130**~*rac*-**134**

Entry	Cat.	Activity ^b	$M_w/(\times 10^4)$	PDI	$\text{mmmm}/\%$	$T_m/^\circ\text{C}$
1	130	178.0	3.24	2.2	45	68
2	131	62.64	16.5	2.2	74	128
3	132	144.0	10.8	2.2	58	96
4	133	71.43	0.90	2.2	27	43
5	<i>meso</i> - 134	26.31	41.0	3.1	87	139
6	<i>rac</i> - 134	43.84	15.0	2.1	7	nd

^a Cocatalyst: MAO, temperature: 20 °C. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.

Waymouth 组^[247]还进一步报道了 C_1 对称的茂金属催化剂. 其中 **59** 和 **137** 的性能测试结果(表 30)显示, 温度高时的反应活性比较好. 从 0 °C [5.66 kg (PP)/g (Zr)•h] 到 20 °C [67.8 kg (PP)/g (Zr)•h], **59** 的催化活性提高近 13 倍, 而 **137** 提高 1.5 倍左右[0 °C 为 92.6 kg (PP)/g (Zr)•h, 20 °C 为 125 kg (PP)/g (Zr)•h]. 不过, 整体上后者的催化活性较优, 这主要是后者中的茚基苯环上含有两个甲基取代基, 增加了茚环的电荷密度, 有利于弱化 $\text{Zr}-\text{C}_{\text{chain}}$ 键, 进而利于丙烯分子的插入链增长反应. 同时, 这两个甲基的取代也导致聚丙烯等规度的变化, **59** 得到的是以等规为主的聚丙烯(mmmm 为 25.3%~27.4%), 而 **137** 得到的是以间规为主的聚丙烯(rrrr 为 66.0%~77.4%). 产生如此大的差异, 文章提及与丙烯的浓度有关. 此外, 催化剂 **135**~**139** 和 **59** 还可以催化乙烯和丙烯共聚, 这里不作详细讨论. 催化剂 **135** 及其相应的钪催化剂由 Razavi 和 Atwood^[251] 在 1995 年报道, 可以催化生成间规和等规嵌段共聚的聚丙烯, 推测由位点转换反应机理控制.

2004 年, Dow 公司、Colorado 州立大学的 Chen 和 Florida 大学的 Devore 等^[252] 研究人员合成了一种二价茂锆化合物 *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{Zr}^{\text{II}}(\text{PhCH}=\text{CHC}=\text{H}=\text{CHPh})$ (*rac*-**140**), 考察了在助剂 MAO 和其它 B 和 Al 化合物的作用下丙烯催化聚合的性能. 其中, 70 °C 时 *rac*-**140**/B(C_6F_5)₃/Bu₂Al(2,6-*t*-Bu-4-Me-OC₆H₂) 催化丙烯高立构聚合, 活性达到 468000 kg (PP)/g (Zr)•h, 聚丙

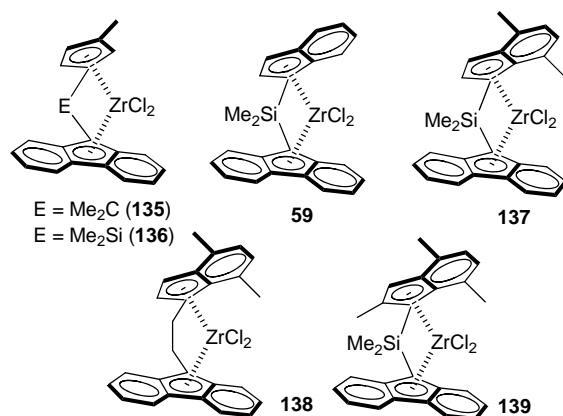
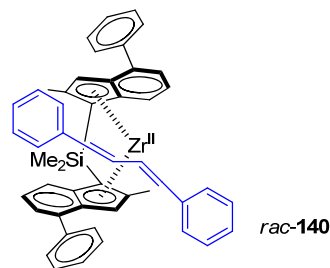


表 30 催化剂 **59** 和 **137** 的催化结果^a
Table 30 Catalytic results of catalysts **59** and **137**

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_n/(10^4)$	PDI	$\text{mmmm}/\%$	$\text{rrrr}/\%$
1	59	0	5.66	nd	nd	25.3	7.8
2	59	20	67.8	2.1	2.1	27.4	7.2
3	137	0	92.6	2.4	2.4	0	77.4
4	137	20	125	nd	nd	0	66.0

^a Cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.

烯的分子量 M_w 为 1.92 万, PDI 为 1.79, T_m 为 157 °C.



2004 年, Moseco 州立大学的 Rosa 和 Resconi 等^[253,254] 合作研究茂金属催化剂结构与性能的相关性. 他们报道了催化剂 *rac*-**77**、*rac*- $\text{H}_2\text{C}(3\text{-}^i\text{BuInd})_2\text{ZrCl}_2$ (*rac*-**141**)、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})(2,5\text{-Me}_2\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_2)\text{ZrCl}_2$ (**142**)、 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})(2,5\text{-Me}_2\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_2)\text{ZrCl}_2$ (**143**)、 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-5,6-cyclo}(1',3'\text{-Me}_4)\text{C}_5\text{H}_2\text{Ind}](2,5\text{-Me}_2\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_2)\text{ZrCl}_2$ (**144**)、 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-BenzInd})(2,5\text{-Me}_2\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_2)\text{ZrCl}_2$ (**145**)、 $\text{Me}_2\text{Si}(2,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})(2,5\text{-Me}_2\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_2)\text{ZrCl}_2$ (**146**)、 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})(2,5\text{-Me}_2\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_2)\text{ZrCl}_2$ (**147**)、 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-(}p\text{-}^i\text{BuC}_6\text{H}_4)\text{Ind}](2,5\text{-Me}_2\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_2)\text{ZrCl}_2$ (**148**)、 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-(3,5-}^i\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ind}](2,5\text{-Me}_2\text{S}_2\text{C}_9\text{H}_2)\text{ZrCl}_2$ (**149**) 及其丙烯聚合催化性能. 在 MAO 助剂的作用下, 这些催化剂都能在较高的温度(50~70 °C)下催化丙烯的聚合, 显示了催化剂的热稳定性.

在反应的立构选择性调控方面, 如表 31 所示, *rac*-**141** 的最佳, 在 50 °C 时给出 mm 值为 97.55% 的聚丙

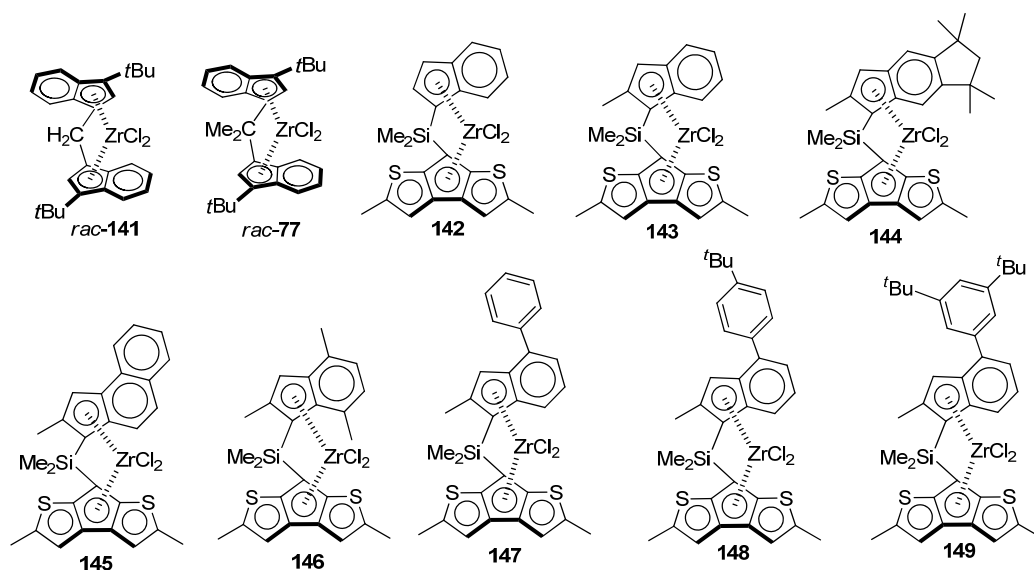


表 31 催化剂 *rac-77*、*rac-141* 和 **142~149** 的催化结果^a
Table 31 Catalytic results of catalysts *rac-77*, *rac-141* and **142~149**

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	$M_n/(10^4)$	$T_m/^\circ\text{C}$	mm/%	rr/%
1	<i>rac-141</i>	50	19.57	162	97.55	0.48
2	<i>rac-141</i>	60	10.89	157	96.77	0.63
3	<i>rac-141</i> /PE	60	12.04	156	95.81	0.92
4	<i>rac-77</i>	50	8.90	153	94.72	0.97
5	149	70	16.16	150	93.29	1.31
6	148	60	18.42	150	93.29	1.33
7	147	60	14.45	145	90.03	1.82
8	148 /PE	60	10.60	140	87.61	2.33
9	146 /PP	60	20.24	133	82.19	3.59
10	143	30	50.58	119	73.91	5.61
11	145 /PE	60	21.09	116	72.17	5.80
12	142	60	16.64	111	64.54	7.52
13	144	70	12.34	84	51.00	11.63

^a Solvent: toluene, PE and PP: support, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.

烯。当温度升至 60 °C 以及使用 PE 做载体时，等规度略有下降，分别为 96.77% 和 95.81%。该结果比已经报道过的 *rac-77* 好(50 °C 时给出 mm 值为 94.72% 的聚丙烯)。对于系列 Me₂Si 桥联的茂金属催化剂，基于相同的双噻吩并环戊二烯基 2,5-Me₂S₂C₉H₂，当另一个茚基有取代基以及取代基团的结构和大小发生变化时，C₁ 对称性的等规立构控制能力表现出不同的结果。mm 值在 93.29%~51.00% 范围内按催化剂 **149** (93.29%) > **148** (93.29%) >> **147** (93.03%) > **148**/PE (87.61%) > **146**/PE (92.19%) > **143** (73.91%) > **145**/PE (72.17%) > **142** (64.54%) > **144** (51.00%) 逐步递减，与之对映的是 rr 值的逐步递升。很明显，与这些结构相关联的，T_m 值从 162 °C 降至 84 °C。因此，催化剂 *rac-141* 和 *rac-77* 适合生产刚性的塑性聚丙烯，催化剂 *rac-146*、*rac-145* 和 *rac-142* 适合生产柔性的塑性聚丙烯，催化剂 *rac-144* 则适合生产弹性聚丙烯。

2005 年 Fan 课题组^[255] 基于 2001 年的工作，继续探究相应的桥联茂金属催化剂及其性能。他们合成了催化剂 *rac*-Me₂Si(2,4,7-Me₃Ind)₂ZrCl₂ (*rac-150*)，并结合 *rac-6^{Zr}* 探讨反应的立构选择性调控能力。*rac-150*/MAO 的催化活性受温度的影响，在 30 和 50 °C 时活性变化不大，分别为 33.47 和 34.52 kg (PP)/g (Zr)•h，至 70 °C 达到最高，为 45.05 kg (PP)/g (Zr)•h。进一步升至 90 °C 时，活性降低为 18.57 kg (PP)/g (Zr)•h。但是随着温度的升高，得到聚丙烯的 M_n 随之变小。这说明 β-H 消除反应加剧，链终止速率增大导致产物的分子量降低。同时，mmmm 值也相应变低，这暗示着温度升高，分子热运动加剧，催化剂的立构选择性调控能力降低。聚丙烯的 ¹³C NMR 谱分析显示，随着温度升高，丙烯单体分子的 2,1-插入百分率降低，但是 1,3-插入率升高，整体上显示非等规控制的聚合方式。*rac-6^{Zr}*/MAO 的对比测试显示，催化活性随着温度升高逐步降低，M_n 也随着变小。很明

显, 茛环上的多位甲基取代导致催化性能的改变(表 32).

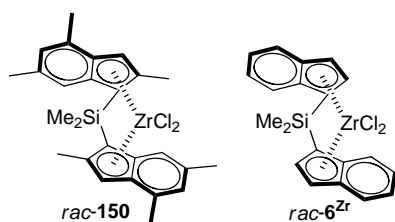


表 32 催化剂 *rac-150* 和 *rac-6^{Zr}* 的催化结果^a

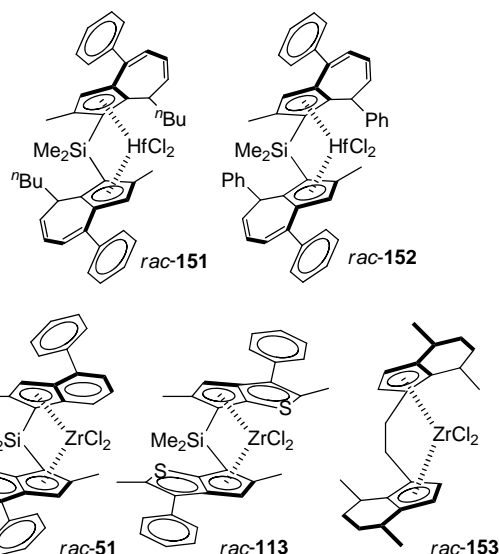
Table 32 Catalytic results of catalysts *rac-150* and *rac-6^{Zr}*

Entry	Cat.	T_p (°C)	Activity ^b	$M_n/(10^4)$	mmmm/%
1	<i>rac-150</i>	30	33.74	6.33	nd
2	<i>rac-150</i>	50	34.52	2.02	91.6
3	<i>rac-150</i>	70	45.05	1.28	72.0
4	<i>rac-150</i>	90	18.57	0.59	50.7
5	<i>rac-6^{Zr}</i>	40	57.91	1.73	nd
6	<i>rac-6^{Zr}</i>	50	49.34	1.89	82.0
7	<i>rac-6^{Zr}</i>	60	14.07	1.12	nd
8	<i>rac-6^{Zr}</i>	70	4.18	0.99	nd

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

茂金属催化剂中的茂环配体以 6e 的 C₅ 环戊二烯基为金属配位中心, 并联一个苯基形成茛基, 两侧各并联一个苯基形成茛基. 茛基和茛基均是多 π e 体系的刚性配体, 对催化剂的立体选择性聚合调控有着重要的影响. 2005 年, 日本聚丙烯公司的 Iwama 组^[256]报道了一种新型茂环配体, 是以环戊二烯基并联七元环, 10 π e 体系, 并合成了锆化合物 *rac*-Me₂Si[2-MeCp-4,5-(2'-Ph-6'-ⁿBu)C₇H₄]₂HfCl₂ (*rac-151*) 和 *rac*-Me₂Si[2-MeCp-4,5-(2',6'-Ph₂)C₇H₄]₂HfCl₂ (*rac-152*), 结合 *rac-51*、*rac-113* 和 *rac*-CH₂CH₂(4,7-Me₂H₄Ind)₂ZrCl₂ (*rac-153*), 探究其催化性能. *rac-151* 的单晶结构显示, 七元环呈非共面结构.

丙烯聚合性能考察表明, 在 70 °C 时和 MAO 助剂作用下, *rac-151* 的反应活性为 604.40 kg (PP)/g (Hf)·h, 得到聚丙烯的 M_w 为 9.0 万. 比较而言, *rac-152* 的活性稍差(384.62 kg (PP)/g (Hf)·h), 而 M_w 稍好(12.0 万). 在相同条件下, 这些值与 *rac-51* 和 *rac-113* 的相比差了很多(*rac-51* 为 5962.3 kg (PP)/g (Zr)·h 和 118.4 万, *rac-113* 为



21461 kg (PP)/g (Zr)·h 和 44.5 万). 产生这些差异的原因可能源于不同的金属中心以及七元环的半刚性特征. *rac-153* 给出最差的活性(54.95 kg (PP)/g (Zr)·h), 但是所得聚丙烯的 M_w 达到 37.0 万. 可能并环的是非刚性的环己基以及乙基桥基, 因而茂配体与金属间的作用减弱很多, 相应的丙烯分子的插入速率大大降低. 值得注意的是, *rac-151*、*rac-152* 以及 *rac-153* 都显示很高的丙烯分子的 3,1-插入速率. 文章认为, 这是由于七元半刚性环或六元非刚性环的 4-位基团与丙烯分子中甲基的空间排斥作用(表 33). 类似 *rac-153* 并苯环结构催化剂由 Kaminsky 在 1995 年报道^[38].

2005 年, 意大利 dell'Insubria 大学的 Sacchi 和 Polo 组^[257]报道了七或八元非 π e 体系的饱和大环并环戊二烯形成的配体, 并分别与 Ti 和 Zr 化合组成非桥联催化剂 (2-Ph-4,5-cyclo-C₇H₁₀Cp)₂MCl₂ [M = Ti (**154^{Ti}**), Zr (**154^{Zr}**)], (2-CH₂Ph-4,5-cyclo-C₇H₁₀Cp)₂MCl₂ [M = Ti (**155^{Ti}**), Zr (**155^{Zr}**)] 和 (2-Ph-4,5-cyclo-C₈H₁₂Cp)₂MCl₂ [M = Ti (**156^{Ti}**), Zr (**156^{Zr}**)]. 该类催化剂的结构可比于 Waymouth-型 **61^{Ti}** 和 **61^{Zr}**. **155^{Zr}** 的单晶结构揭示饱和 7 元环亦呈非共面结构, 由于两茂配体与金属的配位键, 7 元环和苯基取代基均以 C₅ 环为基面向外空间伸展, 并呈顺式排列. 以 MAO 为助剂, 控制相同的反应条件,

表 33 催化剂 *rac-51*、*rac-113* 和 *rac-151*~*rac-153* 的催化结果^a

Table 33 Catalytic results of catalysts *rac-51*, *rac-113* and *rac-151*~*rac-153*

Entry	Cat.	T_p /°C	Activity ^b	$M_w/10^4$	T_m /°C	2,1-units/mol%	3,1-units/mol%
1	<i>rac-151</i>	70	604.40	9.0	nd	0.0	12.5
2	<i>rac-152</i>	70	384.62	12.0	nd	0.2	8.9
3	<i>rac-51</i>	70	5962.3	118.4	156	0.4	0.0
4	<i>rac-113</i>	70	21461	44.5	156	0.3	0.0
5	<i>rac-153</i>	50	54.95	37.0	nd	0.0	18.9

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (M)·h.

在 0 °C 时, 154^{Zr} 的活性要低于 155^{Zr} 、 156^{Zr} 和 61^{Zr} , 分别为 1.05、2.06、4.10 和 5.16 kg (PP)/g (Zr)·h; -15 °C 时, 活性顺序为 $155^{Zr} > 154^{Zr} > 156^{Zr} > 61^{Zr}$, 分别为 3.81、4.38、2.77 和 2.13 kg (PP)/g (Zr)·h. 同时, 这些催化剂给出聚丙烯的 M_w 、PDI 以及 mmmm 值均发生变化. 但是总体上与 Waymouth-型 61^{Zr} 相比, 这些催化剂未表现出优异的性能. 钛系催化剂给出的结果较锆系更差(表 34).

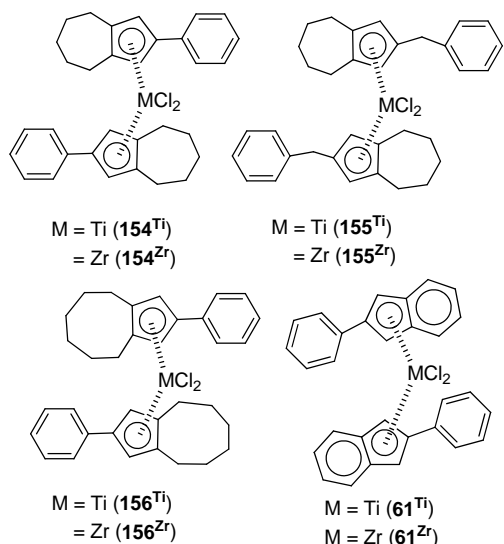


表 34 催化剂 $61^{Ti,Zr}$ 和 $154^{Ti,Zr} \sim 156^{Ti,Zr}$ 的催化结果^a
Table 34 Catalytic results of catalysts $61^{Ti,Zr}$ and $154^{Ti,Zr} \sim 156^{Ti,Zr}$

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_w/10^4$	PDI	mmmm/%
1	154^{Zr}	0	1.05	26.5	2.1	14.0
2	155^{Zr}	0	2.06	3.5	1.9	24.2
3	156^{Zr}	0	4.10	12.5	1.8	13.6
4	61^{Zr}	0	5.16	29.7	4.1	15.9
5	154^{Zr}	-15	3.81	22.4	2.1	17.4
6	155^{Zr}	-15	4.38	10.8	2.1	35.0
7	156^{Zr}	-15	2.77	15.7	2.5	16.3
8	61^{Zr}	-15	2.13	14.4	3.2	11.9
9	154^{Ti}	0	1.55	29.0	5.8	5.5
10	155^{Ti}	0	0.33	19.1	7.1	20.5
11	156^{Ti}	0	0.91	27.6	4.8	9.9
12	61^{Ti}	0	0.49	8.7	4.4	6.7
13	154^{Ti}	-15	1.60	23.4	6.5	7.9
14	155^{Ti}	-15	0.05	nd	nd	25.8
15	156^{Ti}	-15	0.40	21.5	3.8	21.9
16	61^{Ti}	-15	0.22	15.0	4.0	14.2

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (M)·h.

2006 年, Do 组^[258]探讨非桥联茂金属催化剂, 以 Cp 环为配位基, 键联苯基, 并在苯基 4-位含给电子基团 $\text{Me}_2\text{N}[(2-(p\text{-NMe}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{-4,5-Me}_2\text{Cp})\text{ZrX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**157**), Me (157^{ZrMe})). 因此, 使用 MAO 助剂形成活性组分时, $[\text{MAO-Me}]^-$ 为相应的抗衡阴离子. 这种抗衡阴离子也会进一步与 Me_2N 发生 donor-acceptor 作用, 因而对非桥

联的茂环配体的旋转产生不可低估的影响, 亦即影响到催化剂 *rac*-和 *meso*-构型的相互转换, 进而直接影响到丙烯的立体选择性嵌段共聚行为.

0~70 °C 时的性能考察表明, $157/\text{MAO}$ 在 25~50 °C 时的活性较佳[25 °C 时为 6.84 kg (PP)/g (Zr)·h; 50 °C 时为 7.95 kg (PP)/g (Zr)·h], 不过给出产物的 M_w 随着温度升高降低程度较大(从 22.7 万到 1.01 万). 用乙醚和庚烷溶剂淋洗产物的组分分析显示, 随着温度升高, 高 mmmm 值(约 86%)的量会逐渐降低. 对比实验发现, $[2-(p\text{-Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4,5-Me}_2\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$ (**158**)/MAO 在 0 °C 时给出无规聚丙烯, 反应活性为 6.20 kg (PP)/g (Zr)·h; *rac*- 4^{Zr} /MAO 在 25 °C 时的活性为 65.01 kg (PP)/g (Zr)·h, mmmm 值大于 99%. 这些结果表明, 2 中含 Me_2N 取代基, 由于与 $[\text{MAO-Me}]^-$ 的作用, 高立构选择性的 *rac*-构型得到很大程度的保持, 但是这种构型保持的能力会随着温度的升高而逐渐减弱. 在较低温度下, 其构型保持的能力从 mmmm 值看要低于 *rac*- 4^{Zr} . 相应的活性对比也可以看出 **157** 中 Me_2N 与 $[\text{MAO-Me}]^-$ 的作用对其构象态的影响(表 35).

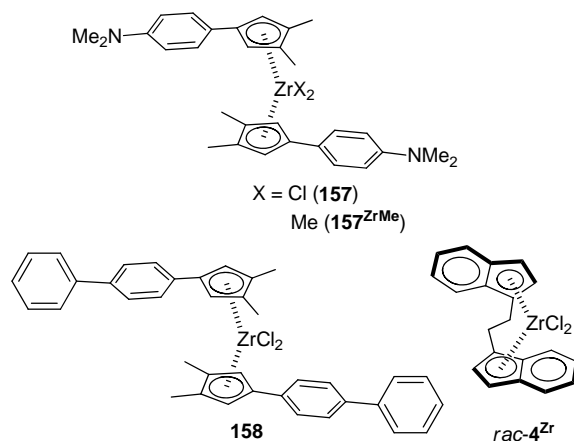


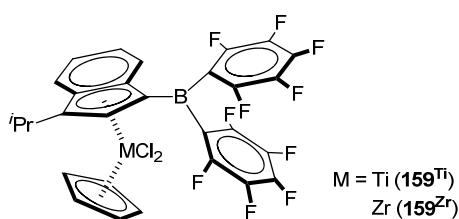
表 35 催化剂 *rac*- 4^{Zr} 、**157**~**158** 和 157^{ZrMe} 的催化结果^a
Table 35 Catalytic results of catalysts *rac*- 4^{Zr} , **157**~**158** and 157^{ZrMe}

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_w/10^4$	PDI
1	157	0	1.12	22.7	4.56
2	157	25	6.84	16.6	10.7
3	157	50	7.95	3.20	9.50
4	157	70	3.71	1.01	5.27
5	157^{ZrMe}	25	6.99	16.8	11.4
6 ^c	157^{ZrMe}	25	7.62	1.52	2.10
7 ^c	157^{ZrMe}	25	2.60	1.66	2.10
8 ^d	158	0	6.20	5.89	1.87
9 ^e	<i>rac</i> - 4^{Zr}	25	65.01	1.91	2.13
10 ^f	157^{ZrMe}	25	2.27	12.6	12.4
11 ^f	157^{ZrMe}	25	4.77	1.33	2.66
12 ^f	157^{ZrMe}	25	4.67	2.24	2.00

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

进一步考察发现, 157^{ZrMe} /MAO 的催化结果与 157 /MAO 类似, 但是 $157/\text{Al}^i\text{Bu}_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 和 $157/\text{Al}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 则给出无规聚丙烯. 157^{ZrMe} /MAO 中加入 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 时也给出无规的聚丙烯, 而 MAO 和 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 不发生夺 Me 反应. 这说明 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 夺取的是 $[\text{MAO-Me}]^-$ 中的 Me, 因而终止了 Me_2N 与 $[\text{MAO-Me}]^-$ 之间的作用, 相应的催化结果与 158 /MAO 的类似. $^1\text{H NMR}$ 谱弛豫时间测试计算给出 Waymouth 型催化剂前体 $[2-(3,5\text{-}^i\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-Ind}]_2\text{ZrMe}_2$ (127^{ZrMe}) 中茂配体在 196 K 时的旋转速率为 94700 s^{-1} , 157^{ZrMe} 中茂配体的旋转速率也在这个量级. 但是 157^{ZrMe} /MAO 在 343 K 时的旋转速率仅有 122 s^{-1} , 在反应温度 273 K 时的旋转速率会更低. 因此, 157 /MAO 在低温时有很好的立构调控选择性, 这是基于 Me_2N 与 $[\text{MAO-Me}]^-$ 的作用, 保持了催化活性中心的 *rac* 构型. 类似的 OMe、SMe 等基团也有相近的催化结果^[259,260].

硼助剂如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 等能够攫取金属中心的烷基基团, 形成催化活性组分, 因此是一类非常重要的活化助剂. 2016 年, Erker 组^[261]在茂环上键联这样的硼基基团, 预测该基团能够攫取分子内的金属中心的烷基而自发形成活性中心. 他们定义这样的催化剂为自活化催化剂. 由此, 他们合成了催化剂化合物 $(\text{Cp})[1\text{-}^i\text{Pr-3-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\text{MCl}_2$ [$\text{M}=\text{Ti}$ (159^{Ti}), Zr (159^{Zr})], 图 36) 以及类似化合物 $(\text{Cp})[1\text{-}^i\text{Pr-3-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\text{ZrCl}(\text{OH})$. 单晶结构显示 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 基团确实对 Ti 中心的 Cl 以及 Zr 中心的 OH 存在着明显的活化作用. 无需额外助剂, $159^{\text{Zr}}/\text{AlEt}_3$ 对丙烯聚合显示活性, 但是活性较低 $[0.019\text{ kg (PP)/g (Zr)\cdot h}]$, 得到聚合物的 M_w 仅有 8063 道尔顿. $159^{\text{Ti}}/\text{AlEt}_3$ 对乙烯聚合有较高活性, 这里不作讨论.



2006 年, 华东理工大学黄吉玲课题组^[262]基于 Ewen 的桥联环二烯基苄基锆催化剂, 对其中的桥基团进行变化, 报道了催化剂 $\text{Ph}(p\text{-}^i\text{BuC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (160)、 $(p\text{-}^i\text{BuC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (161)、 $(\text{PhCH}_2)_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (162)、 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (163)、 $(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (164) 和 $(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (165). 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 和 MAO 作用下, 这些化合物均能催化丙烯聚合, 活性按 $164 > 160 \approx 163 > 161 > 165 > 162$ 变化. 仔细比较发现, 桥联苯环上间位 CF_3 取代

的活性最好, 其次是无取代以及单个对位 ^iBu 取代的, 双对位 ^iBu 或 F 取代的再次之, 最差的是苄基桥联基团. 表面上看柔性桥联取代基的活性不佳, 而取代基的吸电子性或给电子性似乎看不出对催化活性规律性的影响. 这些催化剂给出聚丙烯的 M_n 则很接近, 因而无法给予取代基影响的合理解释. 161 和 162 得到的聚合物富具间规特性(表 36).

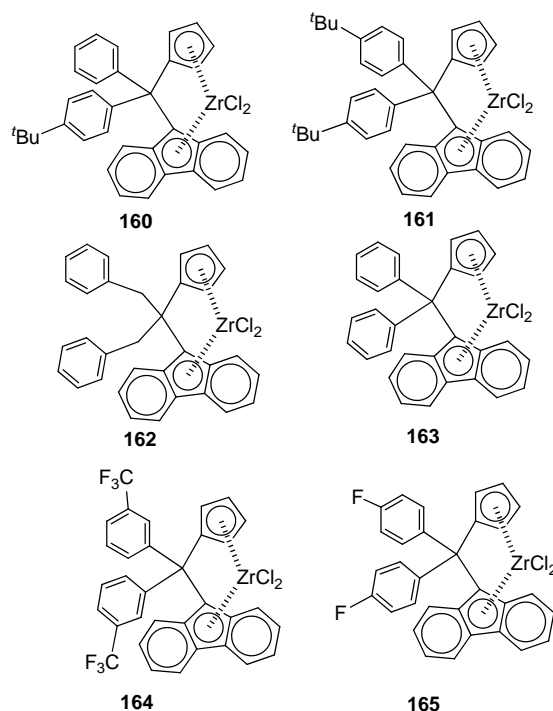


表 36 催化剂 $160\sim 165$ 的催化结果^a
Table 36 Catalytic results of catalysts $160\sim 165$

Entry	Cat.	Activity ^b	$M_n(10^4)$	$T_m/^\circ\text{C}$	rrrr/%
1	160	21.56	30.2	128	nd
2	161	15.26	31.5	147	72.7
3	162	2.24	24.5	125	81.9
4	163	21.05	29.6	127	nd
5	164	28.50	24.6	120	nd
6	165	7.79	24.6	137	nd

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.

2006 年, 吉林大学的母瀛课题组^[263]合成了限制性几何构型的酚氧基桥联单茂钛催化剂 $(3,5\text{-}^i\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_4\text{Cp})\text{TiCl}_2$ (166)、 $(5\text{-}^i\text{BuC}_6\text{H}_3\text{O})(\text{Me}_4\text{Cp})\text{TiCl}_2$ (167)、 $(5\text{-PhC}_6\text{H}_3\text{O})(\text{Me}_4\text{Cp})\text{TiCl}_2$ (168). 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $166\sim 168/\text{Al}^i\text{Bu}_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 的催化活性分别为 38.13、46.70、26.70 kg (PP)/g (Ti)·h, 得到聚丙烯的 M_w 分别为 1.7、1.6、1.7 万. $^{13}\text{C NMR}$ 结果表明生成无规聚丙烯, 聚合物中丙烯分子的插入方式以 1,2 为主, 同时出现 2,1-和 1,3-插入方式; 聚合物的端基主要为亚乙烯基、乙烯基以及少量丙烯基(表 37).

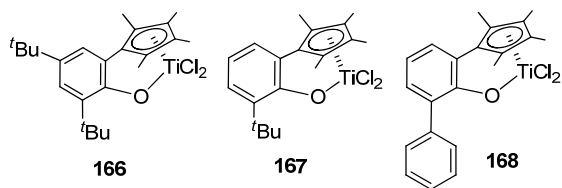


表 37 催化剂 166~168 的催化结果^a
Table 37 Catalytic results of catalysts 166~168

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_w/(10^4)$
1	166	70	38.13	1.7
2	167	70	46.70	1.6
3	168	70	27.03	1.7

^a Solvent: toluene, Al/Ti (mol)=70. ^b kg (PP)/g (Ti)·h.

含氟硼或铝(有少部分是镓)助剂的用量与茂金属化合物等当量,能够有效地攫取金属中心的烷基形成阳离子型单活性中心,本身则作为抗衡的阴离子,在聚合反应中,往往形成强极性的反应体系.比较困扰的一个问题是,抗衡阴离子的体积大小是否对反应有影响.2007年, Marks 组^[66]开展了这方面的研究工作.他们探究了近 15 种的含氟助剂 $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [E=B (**B1**), Al (**B2**), Ga (**B3**)], $\text{B}(o\text{-C}_6\text{F}_5\text{C}_6\text{F}_4)_3$ (**B4**), $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (**B5**), $\text{Ph}_3\text{CEF}(o\text{-C}_6\text{F}_5\text{C}_6\text{F}_4)_3$ [E=B (**B6**), Al (**B7**)], $\text{Ph}_3\text{CBF}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**B8**), $\text{Ph}_3\text{CAIX}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [X=F (**B9**), Cl (**B10**), Br (**B11**)], $\text{Ph}_3\text{CM}_2\text{F}(\text{C}_6\text{F}_5)_6$ [M=Al (**B12**), Ga (**B13**)], $\text{Ph}_3\text{CAI}(o\text{-C}_6\text{F}_5\text{C}_6\text{F}_4)_3\text{FAI}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**B14**) 和 $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{Al}_3\text{F}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_9$ (**B15**), 以及这些助剂对茂金属化合物 5^{ZrMe} 和 **169** 的活化作用.

以 5^{ZrMe} 为主催化剂,表 38 显示的结果表明催化性能对反应体系中采用不同助剂形成的抗衡阴离子的结构变化很敏感,基本上不同的助剂给出的结果均不相同.助剂 **B5** 给出最好的反应活性[46.83 kg (PP)/g (Zr)·h],但是这是 1.25 min 内的结果,其它如 **B4** [5 min 内, 38.41 kg (PP)/g (Zr)·h]、**B9** [4 min 内, 21.70 kg (PP)/g (Zr)·h]、**B12** [2 min 内, 25.98 kg (PP)/g (Zr)·h]、**B15** [3 min 内, 21.70 kg (PP)/g (Zr)·h]、**B13** [3 min 内, 21.12 kg (PP)/g (Zr)·h], 均是很短时间内的结果,因此这些体系中催化剂活性中心的稳定性以及寿命无法推测.文中也对 $5^{\text{ZrMe}}/\text{B12}$ 和 $5^{\text{ZrMe}}/\text{B13}$ 体系的用量、温度、时间、丙烯浓度等变化进行了考察.在生成的聚丙烯产物中, M_w 在 7.4~14.7 万之间; PDI 除助剂 **B3** 给出较大的值(2.85),其它在 1.81~2.20 内; 助剂 **B8** 显示的 rrrr 值(69.4%)较低,其它都呈现较好的间规特性(82.3%~89.4%); 相应的助剂 **B1** 和 **B8** 的 T_m 较低(分别为 101.4 和 104.5 $^\circ\text{C}$),其它与高间规度的 T_m 对应(130.3~145.8 $^\circ\text{C}$).主催化剂 **169** 结合这些助剂的催化活性与上述结果相当,但是生成的是以等规为主的聚丙烯(mmmm 值为 46.6%~

83.1%).

2007 年芬兰 Helsinki 工业大学 Tynys 课题组^[264]报道了两种茂金属催化剂的混合体系,用于丙烯淤浆聚合.在该研究中,他们选用正戊烷稀释的 AlEt_3 为除杂剂, MAO 为助剂,两种混合的催化剂不溶于正戊烷和液态丙烯,因而催化剂呈淤浆状态. $\text{rac-51} + \text{rac-70}/\text{MAO}$ 体系 70 $^\circ\text{C}$ [5968 kg (PP)/g (Zr)·h] 时的反应活性高于 0 $^\circ\text{C}$ [41.74 kg (PP)/g (Zr)·h], 同时,加入控制量的 H_2 会提高反应活性[H_2 浓度为 2.5 mmol 时的活性为 60.65 kg (PP)/g (Zr)·h, 5.0 mmol 时的活性为 100.5 kg (PP)/g (Zr)·h]. 得到聚丙烯的 M_w 在 18.0~28.6 万间,但是分子量分布宽,并呈双峰特征,显示双模型聚合反应方式.不加 H_2 得到的聚合物显示高等规结构特征(mmmm 为 92.1%和 92.3%). $\text{rac-51} + \text{rac-170}/\text{MAO}$ 体系的反应结果与 $\text{rac-51} + \text{rac-70}/\text{MAO}$ 的类似,只是活性稍低,聚丙烯的 M_w 值也接近,但是分子量分布窄, mmmm 值也较高(表 39).

Brintzinger 组以及 Bercaw 组^[171,265]的前期工作显示,双硅基桥联的茂金属催化剂在结构方面比单硅基桥联的茂金属催化剂有更大的限制性,尽管结构刚性变强,但是反应活性不佳,因为这种刚性结构对聚合链在金属中心的 back-skip 链增长起很大的阻碍作用.2008 年, Bercaw 等^[266]在其中一个茂环上接上一个 S-构型的基团,合成催化剂 $1,5\text{-(Me}_2\text{Si)}_2(3\text{-}^i\text{BuMeHC}^*\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (**S-171**) 和 $1,5\text{-(Me}_2\text{Si)}_2(3\text{-}^i\text{BuEtHC}^*\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (**S-172**, 表 40), 考察该基团是否对丙烯分子的手性结构诱导的链增长有一定的作用,即在丙烯分子插入后引发差向异构转化,从而调控聚合物的立体规整结构.测试结果显示,产物的结构受丙烯浓度的影响.针对 **S-171}/\text{MAO} 体系,一方面,不同的丙烯浓度导致不同的反应活性,当浓度为 4.6 mol/L 时,活性达到最大,为 62.8 kg (PP)/g (Zr)·h. 浓度过高或过低,反应活性均较差.但是,在浓度较低时,生成聚丙烯的等规度较高,如为 0.8 mol/L 时, mmmm 值达到 62.9%,随着浓度升至 3.4 到 12.1 mol/L, mmmm 值急剧降低(17.7%~4.0%).相应的,聚丙烯的间规度随浓度升高而增高.在 0.8 mol/L 时 rrrr 为 0,升至 12.1 mol/L 时 rrrr 达到 49.6%.间规结构聚丙烯的生成反映丙烯分子从茂配体构成的两个方位分别以 1,2-syn 和 1,2-anti 进行配位插入链增长,而等规结构聚丙烯的产生也是丙烯分子从两个方位配位插入链增长,但是只是以 1,2-syn 和 1,2-anti 中的一种方式.可以推测,当丙烯浓度低时, S-构型取代基对 1,2-syn 和 1,2-anti 的方式影响程度大,或者使得丙烯分子插入后差向异构的程度变大.但当丙烯浓度变大时, S-构型取代基的影响程度由于分子在金属中心的大几率运动而相对变低,因**

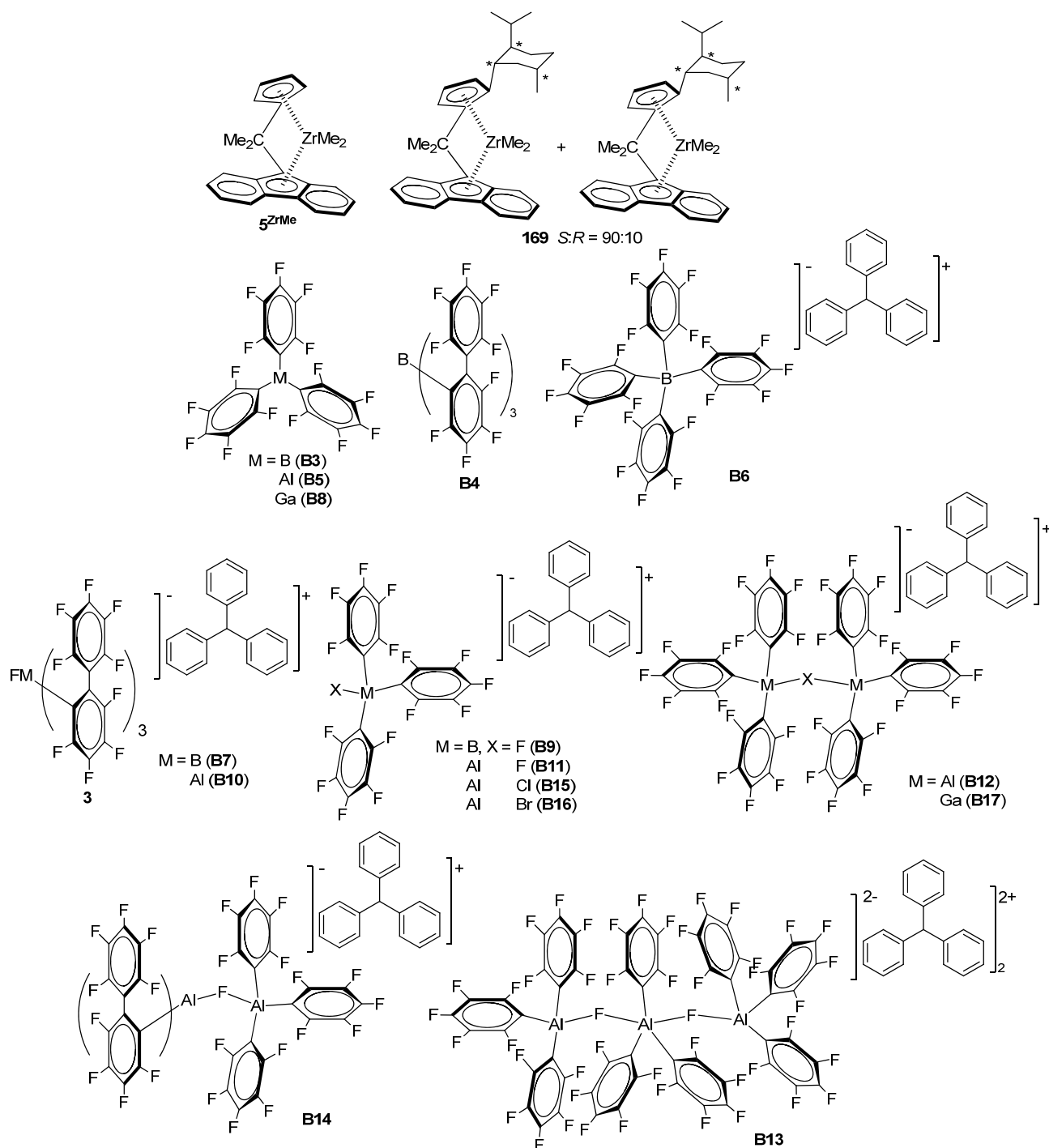


表 38 催化剂 $5ZrMe$ 在助剂 **B1**~**B15** 作用下的催化结果^a
 Table 38 Catalytic results of $5ZrMe$ with varied cocatalysts **B1**~**B15**

Entry	Cocat.	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	PDI	rrrr/%	$T_m/^\circ C$
1	B1	9.70	7.9	1.81	68.5	101.4
2	B4	38.41	10.1	1.85	82.3	130.3
3	B5	46.83	11.2	1.95	82.6	130.7
4	B6	4.38	14.7	1.85	89.4	145.7
5	B8	0.95	8.1	1.99	69.4	104.5
6	B2	1.23	7.4	2.20	83.1	139.5
7	B7	7.61	9.4	2.11	82.2	137.6
8	B9	21.70	13.8	1.95	86.5	142.1

续表

Entry	Cocat.	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	PDI	rrrr/%	$T_m/^\circ\text{C}$
9	B10	5.15	10.7	1.86	85.9	139.5
10	B11	3.40	12.6	1.81	85.1	137.9
11	B12	25.98	14.7	2.08	85.5	143.7
12	B15	21.70	14.4	1.98	86.3	143.5
13	B14	12.37	12.1	1.91	85.1	145.8
14	B3	2.14	7.7	2.85	82.5	138.0
15	B13	21.12	12.9	1.93	84.3	140.5

^a Catalyst: **5**^{ZrMe}, temperature: 25 °C, pressure: 101 kPa, solvent: toluene. ^b kg (PP)/g (Ti)•h.

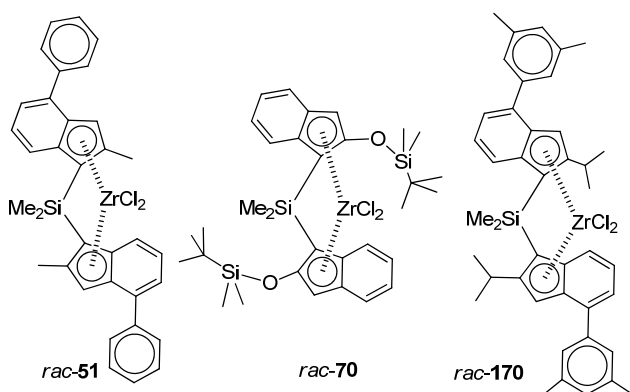


表 39 催化剂 *rac-51*+*rac-70* 和 *rac-51*+*rac-170* 的催化结果^a

Table 39 Ccatalytic results of *rac-51*+*rac-70* and *rac-51*+*rac-170*

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	m_{cat}/mg	Activity ^c	$M_w/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	C	70	4.0	59.68	28.6	11.8	92.3
2	C	50	4.9	41.74	18.0	9.7	92.1
3	C	70 ^b	3.1	60.65	27.5	11.4	nd
4	C	70 ^b	3.0	100.5	22.3	10.2	nd
5	D	70	7.1	17.58	25.4	4.5	93.4
6	D	50	8.6	3.24	39.0	3.2	97.6
7	D	70 ^b	2.7	41.62	21.5	3.8	nd
8	D	70 ^b	3.9	64.57	21.7	3.3	95.9

^a **C**: *rac-51*+*rac-70*, **D**: *rac-51*+*rac-170*, cocatalyst: MAO, solvent: *n*-hexane. ^b In the presence of H_2 . ^c kg (PP)/g (Zr)•h.

而产物由富等规结构向间规结构转化. **S-172** 中的取代基的空间体积稍大, 对反应活性以及产物的微结构影响会略有变大, 但变化趋势不变^[267,268].

经典的齐格勒-纳塔钛系负载型催化剂在聚合物的等规度控制和形貌调控方面有突出的优势, 茂金属催化剂则在聚合物的微结构控制方面作用明显. 能否将两者联用以及联用后会得到什么样的结果, 浙江大学的 Fan 和 Zhu 等^[269]在 2009 年探究了这方面的内容. 需要注意的是, 前者以氯化镁为载体, AlEt_3 为活化助剂, 同时外加给电子剂; 后者主要使用 MAO 为助剂. Karminsky 等^[240]提及负载型催化剂中比较好的是先制备 MAO 硅胶, 再与茂金属化合物反应, 用于丙烯聚合时还需要加

入烷基铝协同作用. 显然, 这两种体系的混合必然带来的问题是两者能否兼容、使用什么样的助剂对两者都能有效、以及两者金属中心的反应是否一致等等.

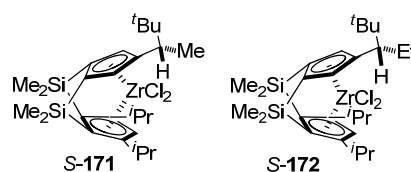


表 40 催化剂 **S-171** 和 **S-172** 的催化结果^a

Table 40 Catalytic results of catalysts **S-171** and **S-172**

Entry	Cat.	$[\text{C}_3\text{H}_6]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Activity ^b	mmmm/%	rrrr/%
1	S-171	0.8	15.7	62.9	0.0
2	S-171	3.4	33.3	17.7	14.6
3	S-171	4.6	62.8	9.9	23.9
4	S-171	8.1	42.7	8.8	29.9
5	S-171	12.1	9.42	4.0	49.6
6	S-172	0.8	7.72	62.3	0.0
7	S-172	3.4	32.3	30.7	6.8
8	S-172	4.6	46.3	21.8	11.6
9	S-172	8.1	129	12.9	19.5
10	S-172	12.1	18.7	2.8	44.4

^a Cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.

他们使用北京化工研究院的 Ziegler-Natta 催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-ID-CHMDMS}$ (2.4 wt% Ti, ID 是内给电子体, CHMDMS 是外给电子体 $\text{SiMe}(\text{cyclohexyl})(\text{OMe})_2$), 茂金属化合物是 *rac-3*^{Zr}, 助剂是 AlEt_3 和 MAO. 表 41 是 70 °C 时于浆聚合反应的结果. 单独使用 Ziegler-Natta 催化剂, 当以 AlEt_3 为助剂时, 催化活性为 307.7 kg (PP)/g (Ti)•h, 改用 MAO 时活性略有降低[280.4 kg (PP)/g (Ti)•h]. 生成聚合物的 M_v 和 mmmm 值也因使用 MAO 助剂有所减低. 这些结果显示 AlEt_3 是较好的助剂. 使用 MAO 时容易发生聚合链向 MAO 的迁移反应, 导致 M_v 的降低; 同时 MAO 可能与给电子体反应, 影响了 Ti 中心立体结构的选择性控制. 聚合物的 DSC 测试均显示单一的 160 °C 的熔融峰, 表明两种助剂作用下 Ti 中心呈现单一的聚合方式. 当 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属化合物混合后, 不论使用哪一种助剂, 反应活性都有很大程度的降低[助剂量与上面相同时活性仅有

表 41 催化剂 ZN 和 ZN+*rac*-3^{Zr} 的催化结果^a
Table 41 The catalytic results of ZN and ZN+*rac*-3^{Zr}

Entry	Cat.	Cocat.	Activity ^b	$M_n/(10^4)$	mmmm/%
1	ZN	TEA	307.7	73.1	97.0
2	ZN	MAO	280.4	61.6	89.6
3	ZN+ <i>rac</i> -3 ^{Zr}	TEA	16.82	65.2	94.0
4	ZN+ <i>rac</i> -3 ^{Zr1}	MAO	13.66	38.0	87.2
5	ZN+ <i>rac</i> -3 ^{Zr2}	MAO	28.03	26.4	80.0
6	ZN+ <i>rac</i> -3 ^{Zr3}	MAO	46.59	13.6	82.9

^a Al/M: ¹600, ²1000, ³2000. ^b kg (PP)/g (Ti or Ti+Zr)·h

16.82 和 13.66 kg (PP)/g (Ti+Zr)·h], 增加 MAO 量会一定程度上提高反应活性, 但是达不到单独使用 Ziegler-Natta 时的结果. 聚合物的 DSC 分析发现, AlEt₃ 助剂给出单一的 160 °C 的熔融峰, 而 MAO 在 160 °C 出现主要熔融峰, 同时在 120 和 130 °C 也有“肩式”熔融峰. *rac*-3^{Zr}/AlEt₃ 体系通常活性很低或基本无活性. 因此可以推测, 在混合催化剂中, AlEt₃ 可能仅活化 Ziegler-Natta 催化剂, 而 MAO 两者均可活化. 在 120 和 130 °C 时的熔融峰归结为茂金属催化剂作用的结果. 增加 MAO 量提升了茂金属催化剂的活性. 同时这些多重熔融峰对应的是多种催化活性中心作用的结果. 产物的 M_n 和 mmmm 值分析结果与此相符.

总结茂金属催化剂生产的聚丙烯产物, 产物的类型包括刚性等规聚丙烯、高分子量无规聚丙烯、二元等规-无规相容的聚丙烯、二元间规-无规相容的聚丙烯、含介于等规/无规微结构的聚丙烯、等规-无规立体嵌段聚丙烯、具可控位错序列的等规聚丙烯、具可控位错序列的间规聚丙烯、刚性间规聚丙烯等. 显然这些产物的合成是不同催化剂的结构调控的结果.

Bercaw 以及其他组也注意到, 由 Cp 基和 Flu 基组成的桥联茂金属催化剂容易合成上述不同结构的聚丙烯产物. 因此, 自 2002 年始, Bercaw 组^[270]专注于这方面的研究. 在表 42 所示的茂金属锆催化剂 **135**、Me₂C(3-admantal-Cp)(Flu)MCl₂ [M = Zr (**173^{Zr}**), Hf (**173^{Hf}**)], Ph₂C(3-admantal-Cp)(Flu)MCl₂ [M = Zr (**174^{Zr}**), Hf (**174^{Hf}**)], Me₂C(3-C₇H₁₁Cp)(Flu)ZrCl₂ (**175**)、Ph₂C(3-C₇H₁₁Cp)(Flu)ZrCl₂ (**176**)、Me₂C[3-(3',5'-Me₄C₆H₇)Cp]-

(Flu)ZrCl₂ (**177**)和 Me₂C(3-ⁱBu-4-MeCp)(Flu)ZrCl₂ (**178**)中, 0 °C 条件下, Me₂C 桥联基团的催化剂的活性整体上比较好(Entries 1、2、6、8、9), 除 **177** 的活性稍差[9.82 kg (PP)/g (Zr)·h], **178** 的催化活性最好[135.5 kg (PP)/g (Zr)·h], 其它的在 28.0~39.2 kg (PP)/g (Zr)·h 范围内. Ph₂C 桥联基团催化剂 **176** 的活性中等[30.0 kg (PP)/g (Zr)·h], 而 **174^{Zr}** 的活性较低[7.82 kg (PP)/g (Zr)·h]. 这似乎很难从桥联基团和 Cp 环上取代基的变化中找到一定的规律性. 但是, 可以明显发现, 茂金属钪的反应活性要低很多[**173^{Hf}** 为 0.11 kg (PP)/g (Hf)·h, **174^{Hf}** 为 0.17 kg (PP)/g (Hf)·h]. 产物物性测试的结果表明, 不同的催化剂给出聚丙烯的 T_m (98~148 °C)和 M_w (8.0~65.3 万)变化很大. 相对而言, PDI (**173** 为 3.15, 其它为 1.81~2.55)和 mmmm 值(**177** 为 49.3%, **176** 为 14.7%, 其它为 21.6~32.0)变化较小. 同样, 这些结果也很难从桥联基团和 Cp 环上取代基的变化中找出规律性(表 42).

当反应温度升至 20 °C 时, 这些催化剂的整体活性都有提高. 如 Hf 催化剂的活性提高 10 倍以上, 但相对于 Zr 催化剂还是低很多[**173^{Zr}** 为 1.71 kg (PP)/g (Hf)·h, **174^{Zr}** 为 1.67 kg (PP)/g (Hf)·h]. **178** 的催化活性仍是最好[246.8 kg (PP)/g (Zr)·h], 其次是 **135** [145.37 kg (PP)/g (Zr)·h]和 **175** [129.6 kg (PP)/g (Zr)·h]. 催化剂 **177** 依然给出最高 mmmm 值的产物(47.9%). 这些结果也无法找出结构调控的规律性. 不过, 经过仔细分析聚合产物的规整度, 所有产物显现的是等规-半等规嵌段组成的聚合物.

Ewen 早期指出^[142], 这类结构的催化剂也可以用来合成高间规度的聚丙烯. 在 2002 年的工作基础上, Bercaw 组^[271]于 2004 年继续探索, 主要将 Flu 基进行端基修饰, 目标是控制合成高间规结构的聚丙烯. 他们认为在以往的报道中, 丙烯分子在立构控制的对映位点处链增长时容易发生“错误”插入, 形成的“位错链”面向 Flu 基. 如果在 Flu 基的 2-和 7-位键联基团, 将可能依托空间效应尽可能地降低这种位错, 从而提高产物的间规度. Alt 等^[272~274]合成了茂金属催化剂 Me₂C(Cp)-[3,8-ⁱBu₂Flu]ZrCl₂ (**179**), 测试结果显示产物的间规度只

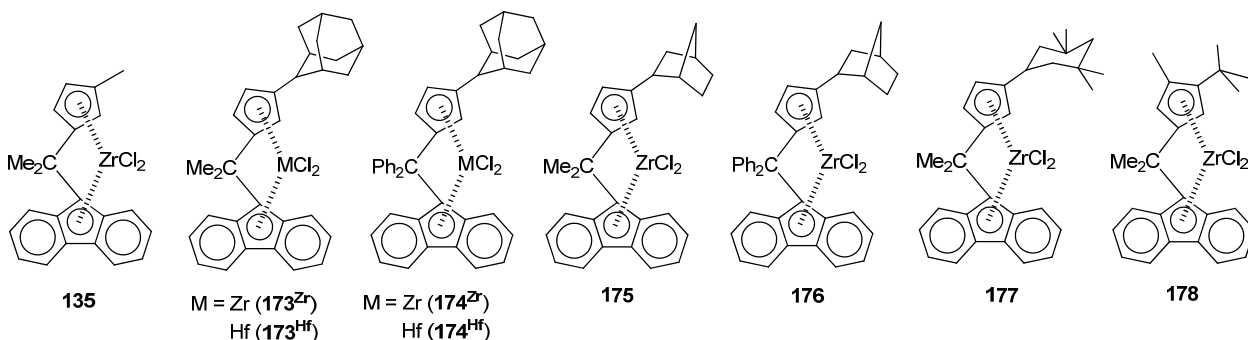


表 42 催化剂 **135**、**173**^{Zr,Hf}~**174**^{Zr,Hf} 和 **175**~**178** 的催化结果^a
 Table 42 Catalytic results of **135**, **173**^{Zr,Hf}~**174**^{Zr,Hf} and **175**~**178**

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^a	$T_m/^\circ\text{C}$	$M_w/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	135	0	28.0	no	8.0	1.81	21.6
2	173 ^{Zr}	0	39.2	no	13.4	3.15	28.4
3	173 ^{Hf}	0	0.11	no	nd	nd	32.0
4	174 ^{Zr}	0	7.82	115	63.8	2.33	27.2
5	174 ^{Hf}	0	0.17	134	nd	nd	26.6
6	175	0	30.3	122	10.5	1.93	27.5
7	176	0	30.0	148	57.2	2.55	14.7
8	177	0	9.82	98	7.74	2.01	49.3
9	178	0	135.5	no	65.3	1.87	26.9
10	135	20	145.37	no	nd	nd	18.3
11	173 ^{Zr}	20	80.5	88	8.19	4.38	31.4
12	173 ^{Hf}	20	1.71	no	nd	nd	34.0
13	174 ^{Zr}	20	27.5	125	43.5	2.14	25.3
14	174 ^{Hf}	20	1.67	no	nd	nd	28.1
15	175	20	129.6	no	nd	nd	28.0
16	176	20	89.2	147	39.0	2.32	18.5
17	177	20	44.3	91	nd	nd	47.9
18	178	20	246.8	149	53.5	2.21	31.8

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (M)·h.

有中等程度地提高。因此, Bercaw 设计合成了 Flu 端基接有环己基的茂金属化合物 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})[2,3,6,7-(2,5,2',5'-\text{Me}_4)\text{-cyclo-(C}_6\text{H}_4)_2\text{-Flu}]\text{MCl}_2$ [$\text{M}=\text{Zr}$ (**180**^{Zr}), Hf (**180**^{Hf})], $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})[2,3-(2,5,2',5'-\text{Me}_4)\text{-cyclo-C}_6\text{H}_4\text{-Flu}]\text{MCl}_2$ [$\text{M}=\text{Zr}$ (**181**^{Zr}), Hf (**181**^{Hf})], $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})[2,3,6,7-(2,5,2',5'-\text{Me}_4)\text{-cyclo-(C}_6\text{H}_4)_2\text{-Flu}]\text{ZrCl}_2$ (**182**) 和 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Cp})[2,3,6,7-(2,5,2',5'-\text{Me}_4)\text{-cyclo-(C}_6\text{H}_4)_2\text{-Flu}]\text{ZrCl}_2$ (**184**), 同时也合成了化合物 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})[3,8\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Flu}]\text{ZrCl}_2$ (**183**), 并与报道过的 **56**^{Zr} 和 **163**^{Zr,Hf} [275,276] 进行对比研究。

表 43 中的结果显示, 在 0 °C 时催化剂 **180**^{Zr}、**181**^{Zr} 和 **182** 给出聚合物的 r 值都非常高, 分别达到 >99%、>98%、97.5%。当升温至 20 °C 时, **180**^{Zr} 产生聚合物的 r 值大于 98%。其它 Flu 扩展基团的催化剂得到聚合物的 r 值与上述数据相比, 均有不同程度的提高(依据已经测定的值)。由此可以看出, Flu 扩展基团的催化剂在聚丙烯的间规结构控制方面达到了预期的结果, 其中以催化剂 **180**^{Zr} 的效果最佳。再从反应活性看, 升高温度活性增强; 同时金属 Zr 的活性要明显高于 Hf。无论在 0 °C 还是 20 °C, 催化剂 **56**^{Zr} 和 **184** 的活性都较好[0 °C 时分别为 409.32 和 212.51 kg (PP)/g (Zr)·h, 20 °C 时分别为 694.48 和 555.64 kg (PP)/g (Zr)·h]。

2010 年, de Rennes 大学、Erlangen-Nürnberg Friedrich-Alexander 大学、Total 石油公司以及 Texas A&M 大学的多位化学家 Kirillov、Gladysz 和 Carpentier 等^[50]合作报道了新型 C_1 对称 Ph_2C 桥联茂金属催化剂, 用于催化合成全同立构聚丙烯。针对 Alt 报道的催化剂 **179**, 他们作了两方面的改进: 一方面是在 Flu 的

3,6-位接上 $^i\text{Bu}(\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^i\text{Bu}\text{-}5\text{-MeCp})[3,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Flu}]\text{ZrCl}_2$ (**185**), 另一方面在 Cp 环上接上 Me、 ^iBu 、 $\text{CMe}_2\text{Ph}(\text{Ph}_2\text{C}(3\text{-}^i\text{BuCp})[3,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Flu}]\text{ZrCl}_2$ (**186**), $\text{Ph}_2\text{C}(3\text{-}^i\text{Bu}\text{-}5\text{-MeCp})[3,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Flu}]\text{ZrCl}_2$ (**187**)、 $\text{Ph}_2\text{C}(3\text{-CMe}_2\text{Ph}\text{-}5\text{-MeCp})[3,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Flu}]\text{ZrCl}_2$ (**188**), 桥基仍包含 Me_2C 和 Ph_2C 两种(表 44)。在甲苯溶剂、500 kPa 丙烯压力、60 °C 以及 MAO 助剂作用下, 催化剂 **186** 和 **187** 的反应活性分别为 55.03 和 39.24 kg (PP)/g (Zr)·h, 得到聚合物的 T_m (均为 152 °C)、PDI(2.1 和 2.3)以及 mmmm 值(93.9 和 94.0%)相差不大, 但是前者(3.0 万)的 M_w 远低于后者(17.5 万)。**185** 的活性[18.75 kg (PP)/g (Zr)·h]低于 **186** 和 **187**, 经过结构对比可以看出桥联基团的影响。同时, **185** 给出聚合物的 M_w (16.6 万)与 **187** 接近, 该结果可归结为 Cp 环上 5-位甲基取代增加了活性中心的稳定性, 降低了聚合链的 $\beta\text{-H}$ 消除速率, 致使聚合物的分子量增加, mmmm 值也达到 95.2%。对比文献, 当 Cp 上无取代基时的催化剂产生间规结构的聚合物的 rrrr 值为 75%~91%。因此, 这些结果说明, Cp 上的 3-和/或 5-位取代能够很好地控制聚合物的等规结构。但是, **188**/MAO 没有活性。DFT 量化计算推测, 阳离子活性物种 $[\text{Ph}_2\text{C}(3,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Flu})\text{-}(3\text{-CMe}_2\text{Ph}\text{-}5\text{-MeC}_3\text{H}_2)\text{ZrMe}]^+$ 中 Cp 上的苯环与金属中心容易配位, 随后发生苯基上邻位的 C—H 活化生成甲烷, 该结构对丙烯的配位插入的热力学过程是不利的。因此, 在这些催化剂中, Cp 环上的取代基位置以及基团的种类对形成高活性以及高立体选择性有重要的影响。

2011 年, 以 Moscow 州立大学的 Nifant'ev 为主的合作团队^[277]对 Spaleck 组的 C_2 对称桥联茚基茂金属催化

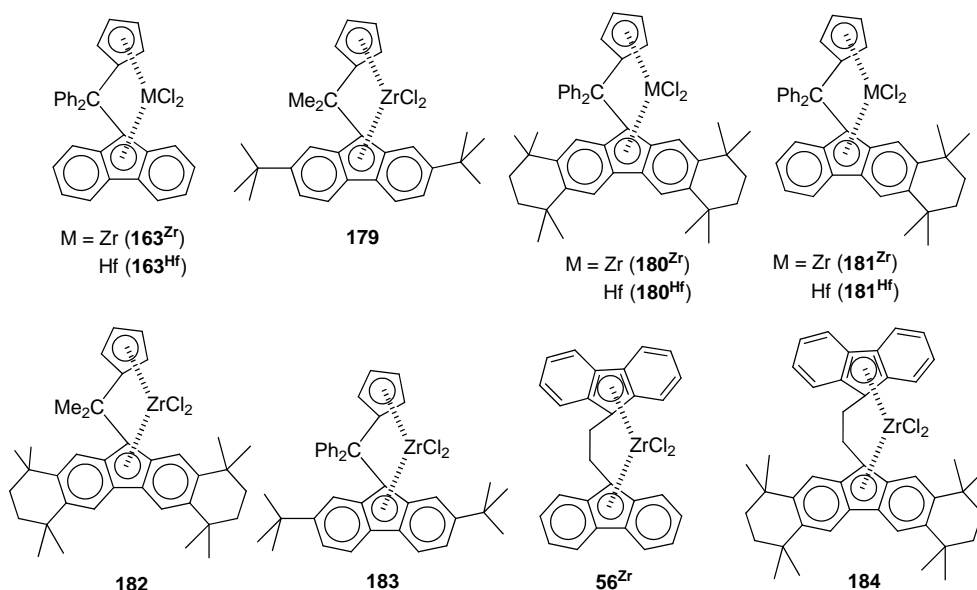


表 43 催化剂 **56^{Zr}**、**163^{Zr,Hf}**、**180^{Zr,Hf}**~**181^{Zr,Hf}** 和 **182**~**184** 的催化结果^a
 Table 43 Catalytic results of catalysts **56^{Zr}**, **163^{Zr,Hf}**, **180^{Zr,Hf}**~**181^{Zr,Hf}** and **182**~**184**

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$T_m/^\circ\text{C}$	$M_w/(10^4)$	PDI	$r/\%$
1	163^{Zr}	0	11.35	142	nd	nd	nd
2	163^{Hf}	0	1.15	124	nd	nd	nd
3	180^{Zr}	0	49.06	153	96.1	2.1	>99
4	180^{Hf}	0	1.61	111	nd	nd	88.6
5	181^{Zr}	0	5.92	140	nd	nd	>98
6	181^{Hf}	0	0.38	141	nd	nd	>92.2
7	182	0	24.95	154	53.5	2.0	97.5
8	183	0	49.27	144	nd	nd	nd
9	56^{Zr}	0	409.32	no	nd	nd	50.2
10	184	0	212.51	no	nd	nd	81.3
11	163^{Zr}	20	41.37	136	nd	nd	nd
12	163^{Hf}	20	3.67	119	nd	nd	nd
13	180^{Zr}	20	118.57	148	84.3	1.8	>98
14	180^{Hf}	20	9.49	88	nd	nd	89.8
15	181^{Zr}	20	70.18	137	nd	nd	nd
16	181^{Hf}	20	5.36	120	nd	nd	89.7
17	182	20	103.01	153	31.0	2.0	nd
18	183	20	164.22	139	nd	nd	nd
19	56^{Zr}	20	694.48	no	nd	nd	50.5
20	184	20	555.64	no	nd	nd	74.1

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (M)·h.

剂进行改进,即合成两种不同茛基桥联的茂金属化合物,形成 C_1 对称性的催化剂 *rac*-Me₂Si[2-*i*Pr-4-(*p*-^{*t*}Bu-C₆H₄)Ind][2-Me-4-Ph-5,6-cyclo-C₅H₆Ind]ZrCl₂ (*rac*-**189**)、*rac*-Me₂-Si[2-*i*Pr-4-(*p*-^{*t*}Bu-C₆H₄)Ind][2-Me-4-(*p*-^{*t*}Bu-C₆H₄)-5,6-cyclo-C₅H₆Ind]ZrCl₂ (*rac*-**190**)、*rac*-Me₂Si[2-*i*Pr-4-(*p*-^{*t*}Bu-C₆H₄)Ind][2-Me-4-(2',5'-Me₂C₆H₃)-5,6-cyclo-C₅H₆Ind]ZrCl₂ (*rac*-**191**)、*rac*-Me₂Si[2-*i*Pr-4-(*p*-^{*t*}Bu-C₆H₄)Ind][2-Me-4,7-Ph₂-5,6-cyclo-C₅H₆Ind]ZrCl₂ (*rac*-**192**) 和 *rac*-Me₂Si[2-*i*Pr-4-(*p*-^{*t*}Bu-C₆H₄)Ind]-[2-Me-4-(*p*-^{*t*}Bu-C₆H₄)Ind]-

ZrCl₂ (*rac*-**193**). 其它组的工作也显示类似 C_1 型的催化剂在反应活性以及产物结构方面都比 C_2 型有较大提升.

在 65 °C、液态丙烯以及 SiO₂-MAO 助剂作用下,*rac*-**193** 的活性相对较低,为 416.6 kg (PP)/g (Zr)·h. 当在其中一个茛基端接上环戊基时,活性提升至 690.6 kg (PP)/g (Zr)·h (*rac*-**189** 和 *rac*-**190**); 再将其中的 4-^{*t*}Bu-C₆H₄ 替换为 2,5-Me₂C₆H₃(*rac*-**191**)或替换为苯基并在对位再接上一个苯基(*rac*-**192**)时,反应活性进一步提升到 1370.3 和 1304.5 kg (PP)/g Zr·h. 这一系列催化剂

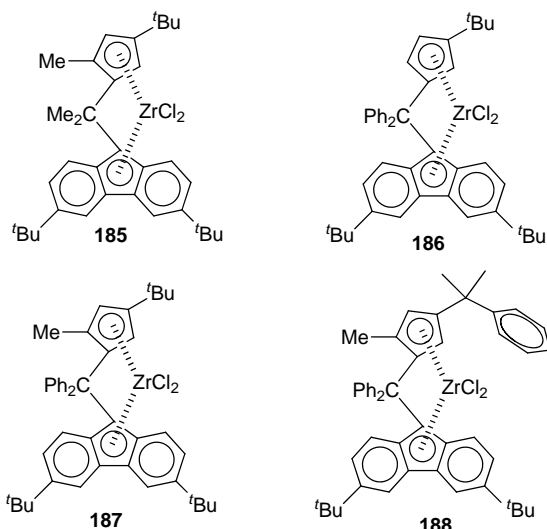
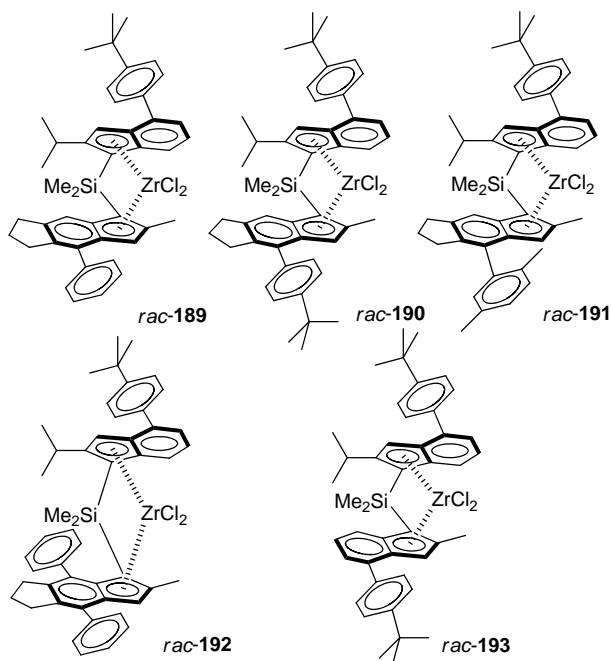


表 44 催化剂 185~188 的催化结果^a
Table 44 Catalytic results of catalysts 185~188

Entry	Cat.	Activity ^b	$T_m/^\circ\text{C}$	$M_w/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	185	18.75	152	16.6	2.4	95.2
2	186	55.03	152	3.0	2.1	93.9
3	187	39.24	152	17.5	2.3	94.0
4	188	0	-	-	-	-

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)·h.



得到聚丙烯的 T_m 、 M_w 以及 PDI 均保持在高等规结构水平(表 45)。进一步研究发现,在 H_2 的存在下,催化剂的反应活性都明显提高,但是聚合物的 M_w 从 35.5~79.5 万降至 21.9~29.8 万。使用 MAO 助剂时,选择 *rac*-190 进行考察,反应活性达到 6428.4 kg (PP)/g (Zr)·h; 在 H_2 下升至 30693.7 kg (PP)/g (Zr)·h; 并且聚丙烯产物的 T_m

接近报道的最高值,分别为 165.6 和 167.9 $^\circ\text{C}$ 。前者的 M_w 达到 106.0 万,后者是 30.5 万。使用 SiO_2 -MAO 助剂能够很好地改善聚合物的形貌,但是对反应活性以及聚合物的分子量有很大的影响。未负载的茂金属催化剂在液相中保持很好的结构状态,而负载型的茂金属催化剂在浆反应态可能一定程度上受载体的孔道限域效应影响,整体结果没有发挥到最佳状态。

表 45 催化剂 *rac*-189~*rac*-193 的催化结果^a
Table 45 Catalytic results of catalysts *rac*-189~*rac*-193

Entry	Cat.	Activity ^b	$T_m/^\circ\text{C}$	$M_w/(10^4)$	PDI
1	<i>rac</i> -189	690.6	157.8	59.1	3.4
2	<i>rac</i> -190	690.6	159.0	54.8	2.7
3	<i>rac</i> -191	1370.3	157.4	79.5	2.8
4	<i>rac</i> -192	1304.5	160.3	35.5	2.1
5	<i>rac</i> -193	416.6	152.5	35.6	2.3
6	<i>rac</i> -189*	2334.9	155.7	29.8	3.5
7	<i>rac</i> -190*	2674.7	157.6	25.1	2.7
8	<i>rac</i> -191*	2674.7	159.3	21.9	2.2
9	<i>rac</i> -192*	2674.7	152.5	25.3	1.9
10	<i>rac</i> -189*	1852.6	154.3	24.0	2.2
11	<i>rac</i> -190 ^c	6428.4	165.6	106.0	3.0
12	<i>rac</i> -190* ^b	30693.7	167.9	30.5	2.2

^a Cocatalyst: Silica-MAO, temperature: 65 $^\circ\text{C}$, * H_2 . ^b kg (PP)/g (Zr)·h. ^c MAO.

2011 年, Carpentier、Gladysz 和 Kirillov 等^[278]继续报道了新型桥联茂金属化合物用于高立构丙烯聚合。当桥联基团含两个不同取代基时,实际上得到的茂金属化合物是手性化合物 *S*-PhHC*(3-*t*-Bu-5-MeCp)[3,6-*t*-Bu₂-Flu]MCl₂ [M=Zr (*S*-194^{Zr}), Hf (*S*-194^{Hf})], *R*-PhHC*(3-*t*-Bu-5-MeCp)[3,6-*t*-Bu₂-Flu]MCl₂ [M=Zr (*R*-194^{Zr}), Hf (*R*-194^{Hf})]、*R*-2',4',6'-Me₃C₆H₂HC*(3-CMe₂-Ph-5-MeCp)-[3,6-*t*-Bu₂-Flu]ZrCl₂ (*R*-195)、H₂C(3-*t*-Bu-5-MeCp)[3,6-*t*-Bu₂-Flu]ZrCl₂ (*196*) (表 46)。Alt 和 Lee 等组^[248,272]曾报道过 C_s 对称性的催化剂,但是产物的等规度控制不佳。为此,该合作团队基于 {R¹R²C(Flu)(Cp)}²⁻ 构型配体,进行取代基变换,以期合成高等规度的聚丙烯。

在甲苯溶剂、40 $^\circ\text{C}$ 下 *S*-194^{Zr}/MAO 的活性为 197.32 kg (PP)/g (Zr)·h, 期间反应釜的温度因反应强放热会升到 55 $^\circ\text{C}$ 。当设定温度为 60 $^\circ\text{C}$ 时,反应过程中釜的温度会飙升至 64 $^\circ\text{C}$, 这时活性达到 153.47 kg (PP)/g (Zr)·h。同样当温度设定为 80 $^\circ\text{C}$ 时,釜的温度会升至 85 $^\circ\text{C}$, 活性达到 185.48 kg (PP)/g (Zr)·h。温度升高,得到聚丙烯的 M_w 逐渐减低,在 40 $^\circ\text{C}$ 为 23.0 万,60 $^\circ\text{C}$ 时降至 17.1 万,到 80 $^\circ\text{C}$ 时只有 5.0 万。温度升高,聚合链向 MAO 的链转移速率增加,同时聚合链 β -H 消除链终止速率也可能增加。聚丙烯的 mmmm 在 40 和 60 $^\circ\text{C}$ 时的值分别为 94.8% 和 95.8%,但在 80 $^\circ\text{C}$ 时急剧降低到 82.2%。相

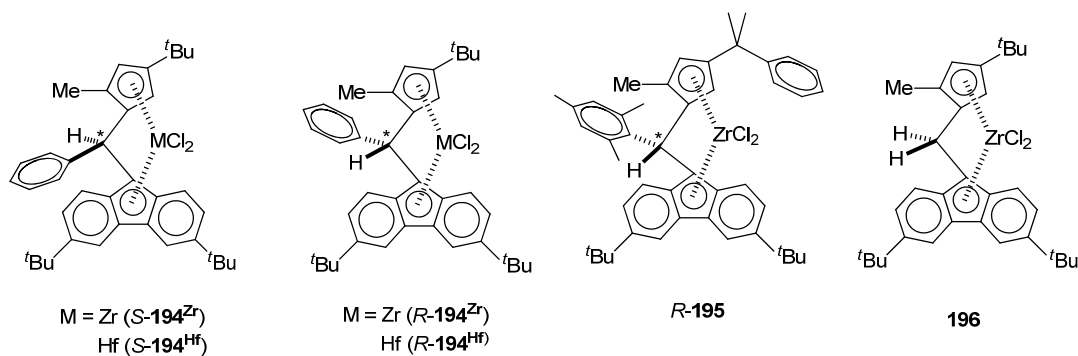


表 46 催化剂 **185**~**186**、*S*-**194**^{Zr,Hf}、*R*-**194**^{Zr,Hf}、*R*-**195** 和 **196** 的催化结果
Table 46 Catalytic results of **185**~**186**, *S*-**194**^{Zr,Hf}, *R*-**194**^{Zr,Hf}, *R*-**195** and **196**

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$T_m/^\circ\text{C}$	$M_w/(10^4)$	PDI	mmmm/%
1	185	60	18.75	152	16.6	2.4	95.2
2	186	60	39.24	152	17.5	2.3	94.0
3	<i>S</i> - 194 ^{Zr}	40	197.32	155	23.0	2.3	94.8
4	<i>S</i> - 194 ^{Zr}	60	153.47	153	17.1	2.6	95.8
5	<i>S</i> - 194 ^{Zr}	80	185.48	133	5.0	2.1	82.2
6	<i>S</i> - 194 ^{Zr} / <i>S</i> - 194 ^{Zr} ^c	60	155.22	151	15.4	2.3	94.0
7	<i>S</i> - 194 ^{Hf}	40	2.85	142	7.2	2.7	88.8
8	<i>R</i> - 194 ^{Hf}	40	2.96	146	23.9	6.6	94.0
9	<i>R</i> - 195	60	0	—	—	—	—
10	196	60	25.43	154	18.0	2.4	96.9

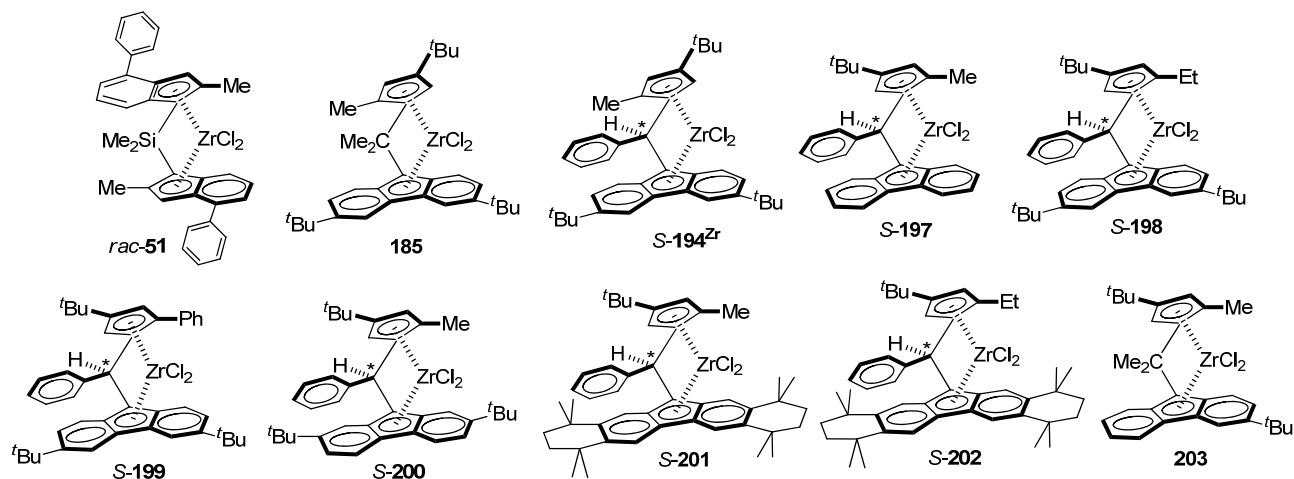
^a Cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (M)•h. ^c 40:60.

对应的, T_m 值在前面两个设定温度点时为 155 和 153 $^\circ\text{C}$, 而在 80 $^\circ\text{C}$ 时为 133 $^\circ\text{C}$. 这些结果说明, 随着温度升高, 催化剂的控制程度由于本身的取代基团以及丙烯分子的热运动显现降低. 在 60 $^\circ\text{C}$ 时 **185**/MAO 和 **186**/MAO 的活性分别是 18.75 和 39.24 kg (PP)/g (Zr)•h, 比相应温度下 *S*-**194**^{Zr}/MAO 的低很多. 可以看出, 非对称的 PhHC 桥基较 Me₂C 和 Ph₂C 在丙烯分子围绕着金属中心的 back-skip 插入链增长速率方面给予有利的结构调控. 而聚丙烯产物的 T_m 、 M_w 、PDI 以及 mmmm 值均相近. 这说明 Cp 和 Flu 及其取代基仍行使正常的结构调控性能, 受桥联基团变化的影响甚微. 在 60 $^\circ\text{C}$ 时, *S*-**194**^{Zr}/*S*-**194**^{Zr} (40 : 60) /MAO 的考察结果显示, 上述所有数据值变化不大. 这揭示桥联基团导致的 *S*-和 *R*-型结构变化不影响立构选择性的聚合性能调控.

但是, 钪类似物表现出低活性, *S*-**194**^{Hf}/MAO 和 *R*-**194**^{Hf}/MAO 的活性分别为 2.85 和 2.96 kg PP/g Hf•h. 前者生成的产物尽管分子量分布窄(2.7), 但是分子量低(7.2 万), 且中等全同立构(mmmm 为 88.8%); 后者产物分子量分布宽(6.6, 双峰分布), 但是 M_w (23.9 万)和等规度高(mmmm=94.0%). Busico 等^[93]的工作认为, 茂金属钪化合物与 MAO 会反应生成 Me-桥联的物种, 该物种是非聚合活性的. *R*-**195**/MAO 在相同条件下无活性, 这是因为 Cp 上 CMe₂Ph 取代基中苯基易与 Zr 中心的甲基(甲基是经由 MAO 反应生成)发生邻位的 C—H 活化生

成甲烷, 堵塞了阳离子金属中心而失活. 亚甲基桥联的 **196**/MAO 活性与 **185**/MAO 和 **186**/MAO 的接近, 为 25.4 kg (PP)/g (Zr)•h, 生成 PP 的物性也基本相近(M_w 为 18.0 万, PDI 为 2.4, mmmm 为 96.9%, T_m 为 154 $^\circ\text{C}$).

2012 年, Kirillov 和 Carpentier 等^[279]再次报道 C₁ 对称性的茂金属催化剂 *S*-PhHC*(2-Me-4-^tBuCp)(Flu)ZrCl₂ (*S*-**197**)、*S*-PhHC*(2-Et-4-^tBuCp)(3,6-^tBu₂Flu)ZrCl₂ (*S*-**198**)、*S*-PhHC*(2-Ph-4-^tBuCp)(3,6-^tBu₂Flu)ZrCl₂ (*S*-**199**)、*S*-PhHC*(2-Me-4-^tBuCp)(2,8-^tBu₂Flu)ZrCl₂ (*S*-**200**)、*S*-PhHC*(2-Me-4-^tBuCp)[2,3,6,7-(2,5,2',5'-Me₄)-cyclo-(C₆H₄)₂-Flu]ZrCl₂ (*S*-**201**)、*S*-PhHC*(2-Et-4-^tBuCp)-[2,3,6,7-(2,5,2',5'-Me₄)-cyclo-(C₆H₄)₂-Flu]ZrCl₂ (*S*-**202**)、Me₂C(2-Me-4-^tBuCp)(3-^tBuFlu)ZrCl₂ (**203**) (表 47), 并在均相体系(甲苯溶剂、500 kPa 丙烯、60~100 $^\circ\text{C}$ 、MAO 助剂)下评价催化性能, 同时也对已经报道的催化剂体系 *rac*-**51**、**185** 和 *S*-**194**^{Zr} 进行参评对比. 总体来看, 这些催化剂都显示活性, 但是不同催化剂的活性差异很大, 且产生不同结构特性的聚合产物; 催化结果受反应条件的影响. 结果显示, Spaleck 的 *rac*-**51** 催化剂仍显示高活性, 在高 Al/Zr 下 60 $^\circ\text{C}$ 时的活性达到 1481.1 kg (PP)/g (Zr)•h, 产物的 mmmm 值为 97.7%; 100 $^\circ\text{C}$ 时的活性升至 2587.0 kg (PP)/g (Zr)•h, 但是产物的 mmmm 值降到 79.8%. 低 Al/Zr 下的活性下降至 671.0 kg (PP)/g (Zr)•h (80 $^\circ\text{C}$), 产物的 mmmm 值为 87.0%. 产物的 M_w 和 T_m 明显随温度

表 47 催化剂 *rac*-51、185、*S*-194^{Zr}、*S*-197~*S*-202 和 203 的催化结果^aTable 47 Catalytic results of *rac*-51, 185, *S*-194^{Zr}, *S*-197~*S*-202 和 203

Entry	Cat.	Al/Zr	<i>T</i> _p /°C	Activity ^b	<i>T</i> _m /°C	<i>M</i> _n /(10 ⁴)	PDI	mmmm/%
1	<i>rac</i> -51	21200	60	1488.1	155.2	4.10	2.0	97.7
2	<i>rac</i> -51	4220	80	671.0	147.2	1.17	4.0	87.0
3	<i>rac</i> -51	14900	100	2587.0	138.5	0.53	2.1	79.8
4	185	4800	60	18.75	152.2	6.91	2.4	95.2
5	185	4400	80	24.44	149.6	6.63	2.2	nd
6	185	2200	100	2.96	101.3	6.80	2.0	74.1
7	<i>S</i> -194 ^{Zr}	5000	60	153.5	153.0	6.58	2.6	95.8
8	<i>S</i> -194 ^{Zr}	2500	60	172.1	149.3	5.48	2.3	91.6
9	<i>S</i> -194 ^{Zr}	2500	80	185.3	133.1	2.38	2.1	82.2
10	<i>S</i> -194 ^{Zr}	2400	100	72.46	94.2	0.68	2.1	54.6
11	IV	1000	50	8.77	nd	nd	nd	—
12	IV	1500	60	5.48	nd	nd	nd	—
13	<i>S</i> -197	5300	60	41.77	129.9	nd	nd	nd
14	<i>S</i> -197	1800	80	10.52	124.4	nd	nd	nd
15	<i>S</i> -197	1800	100	5.48	100.9	0.44	2.2	61.6
16	<i>S</i> -198	4600	60	156.8	152.1	7.50	2.0	92.0
17	<i>S</i> -198	4600	80	43.85	133.6	2.13	2.3	nd
18	<i>S</i> -198	900	100	26.64	95.2	0.81	1.9	55.0
19	<i>S</i> -199	5700	60	14.91	104.0	1.62	2.1	61.4
20	<i>S</i> -199	2000	60	10.30	94.9	0.86	1.9	50.8
21	<i>S</i> -199	1900	80	9.87	nd	0.61	1.6	19.9
22	<i>S</i> -199	2100	100	7.56	nd	0.18	1.3	4.6
23	<i>S</i> -200	5800	60	81.34	131.2	4.32	2.2	80.8
24	<i>S</i> -200	3000	80	139.7	118.4	nd	nd	72.4
25	<i>S</i> -200	3200	100	39.90	nd	nd	nd	62.5
26	<i>S</i> -201	5700	60	377.9	148.2	4.03	2.8	92.7
27	<i>S</i> -201	2900	80	100.9	135.3	nd	nd	84.7
28	<i>S</i> -201	2900	100	20.72	108.4	nd	nd	61.7
29	<i>S</i> -202	6800	60	287.9	142.1	6.13	2.3	94.1
30	<i>S</i> -202	3800	80	82.65	139.9	nd	nd	85.3
31	<i>S</i> -202	4100	100	45.60	122.6	nd	nd	74.3
32	203	1000	60	5.04	143.2	4.75	2.4	91.0

^a Cocatalyst: MAO, IV: Cp*ZrCl₂. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.

升高而降低。但是，我们发现低 Al/Zr 下的 PDI 值为 4.0，较其它的值高很多。MAO 在反应体系有多方面的作用，但是在其它反应体系中 MAO 量的减少并没有引起 PDI

很大的变化。因此，这里很难给予合理的解释。

相比而言，其它催化剂的活性要低很多，这可能是 MAO 用量大幅度减少的原因。当 Al/Zr 为 5000 左右时，

60 °C下催化剂的反应活性按 $S-201 > S-202 > S-198 > S-194^{Zr} > S-200 > S-197 > 185 > S-199$ 逐渐降低, 分别为 377.9、287.9、156.8、153.5、81.34、41.77、18.75、14.91 kg (PP)/g (Zr)·h, 这些催化剂给出 PP 的 mmmm 值除 $S-199$ 和 $S-200$ 外都在 92.0% 以上. 依据这些结果, 不难发现催化剂特别是茂配体的结构变化会产生很大的影响: (1) 基于 HPhC 桥联基团, Flu 上接端环己基的 $S-201$ 和 $S-202$ 活性高, 如果不考虑 MAO 用量差异, Cp 上 2-Me 取代较 2-Et 取代的佳; (2) Flu 上 4,7-位接 'Bu 的活性则随 Cp 上的取代基变化而差异大. 当 Cp 上 4 位 'Bu 取代时, 2-Et($S-198$) 较 2-Me($S-197$) 的活性好, 2-Ph($S-199$) 最差; Cp 上 3-'Bu 和 5-Me 取代时的活性介于前三种催化剂之间, 但是 PhHC($S-194^{Zr}$) 桥联基团的好于 $Me_2C(185)$; (3) Flu 上 3,8-位接 'Bu($S-200$) 的活性在 $S-194^{Zr}$ 和 $S-197$ 之间.

在更低 Al/Zr 下, $S-194^{Zr}$ 显示 2500 比例活性更好[60 和 80 °C 时的活性分别为 172.1 和 185.3 kg (PP)/g (Zr)·h], 但降至 2400 时活性急剧下降[72.46 kg (PP)/g (Zr)·h]; 类似的 $S-200$ 在 Al/Zr 3000 时最佳[80 °C 时为 139.7 kg (PP)/g (Zr)·h], 而在 100 °C 下活性急剧降低 [Al/Zr 3200 时为 39.9 kg (PP)/g (Zr)·h]. 其它则随着 Al/Zr 的降低活性也随着降低(II 显示 80 °C、Al/Zr 4400 时活性略有上升). 催化剂 **203** 和 Cp^*ZrCl_2 的活性不是很好, 因为测试数据少, 具体原因不作叙述.

Spaleck 等^[174]报道的 C_2 -对称性的桥联双茛基茂金属化合物是合成高等规度聚丙烯的非常重要的催化剂 (PP 的 mmmm 值最高可达 99.9%, T_m 为 166 °C). 茛环上 2-、4-和 7-位取代对反应活性和产物的立构选择性调控有着至关重要的影响. 如 2-Me 取代在双分子链释放基元反应中能够抑制 β -H 转移, 因而产物的分子量会增加; 4-位取代既增加分子量也提升等规度; 7-位取代提高催化活性物种的刚性, 进而增强 *rac*-或 *meso*-型的结构特性, 促进聚合反应的立体和定向调控能力. 其中 7-位取代的研究甚少. 因此, 2012 年 München 工业大学的 Rieger 组^[280]报道茂金属化合物 $rac-Me_2Si[2-Me-4-(3,5-'Bu_2C_6H_3)-7-OMeInd]_2MCl_2$ [$M=Zr$ ($rac-204^{Zr}$), Hf ($rac-204^{Hf}$)], 其中茛环上 2-Me、4-3,5-'Bu $_2$ C $_6$ H $_3$ 、7-OMe 取代. 在 $Al^iBu_3/Ph_3CB(C_6F_5)_4$ 助剂作用下, $rac-204^{Zr}$ 在 30、50 以及 70 °C 时活性分别达到 670.33、1131.87、1417.57 kg (PP)/g (Zr)·h, 而 PP 产物的 M_w 逐步降低, 为 70、48、42 万, mmmm 值从 99.6% 降至 99.4% 仍至 99.0%, 对应的 T_m 分别为 165、163、158 °C. $rac-204^{Hf}$ 的反应活性要低很多, 在 0、30、50、70 °C 时的活性分别为 19.78、296.70、186.81、593.70 kg (PP)/g (Hf)·h. 0 °C 时得到聚丙烯的 M_w 达到 580 万, mmmm 和 T_m 显示迄今为止最好

的值, 分别为 99.9% 和 171 °C. 30~70 °C 时产物的分子量、mmmm 值以及 T_m 均达到很高的值(表 48).

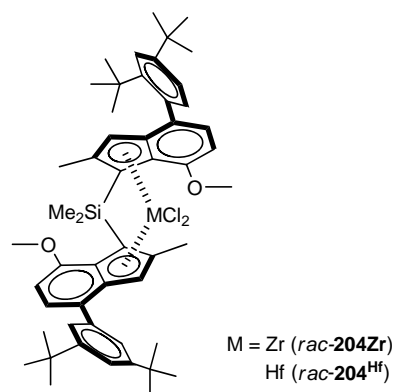


表 48 催化剂 $rac-204^{Zr,Hf}$ 的催化结果
Table 48 Catalytic results of catalysts $rac-204^{Zr,Hf}$

Entry	Cat.	$T_p/^\circ C$	Activity ^b	$M_w/(10^4)$	$T_m/^\circ C$	mmmm/%
1	$rac-204^{Zr}$	30	670.33	70	165	99.6
2	$rac-204^{Zr}$	50	1131.87	48	163	99.4
3	$rac-204^{Zr}$	70	1417.58	42	158	99.0
4	$rac-204^{Hf}$	0	19.78	580	171	99.9
5	$rac-204^{Hf}$	30	296.70	170	170	99.5
6	$rac-204^{Hf}$	50	186.81	110	165	99.3
7	$rac-204^{Hf}$	70	593.40	60	163	99.0

^a Cocatalyst: $Al^iBu_3/Ph_3CB(C_6F_5)_4$. ^b kg (PP)/g (M)·h.

受限几何结构的单茂金属化合物也是合成富含间规结构的重要催化剂, 然而相比于桥联环戊二烯基-茛基催化剂, 其立构选择性调控性能似乎不佳, 因为给出产物的间规度不高. 2005 年, Miller 等^[281]将 Bercaw 和 Dow 公司发现的 CGC 型催化剂(表 47)中的四甲基环戊二烯基替换为接端环己基的茛基 [$Me_2Si[2,3,6,7-(2,5,2',5'-Me_4)-cyclo-(C_6H_4)_2-Flu]N^i(Bu)ZrCl_2$ (**207**)], 性能测试表明, 控制反应温度在 25 °C 以下, 可以合成高间规度的聚丙烯. **207** 在 -15、0、25、90 °C 时的催化活性分别是 14.36、42.64、423.9、449.4 kg (PP)/g (Zr)·h, 产物聚丙烯的 M_w 随着温度升高逐渐降低, 分别为 5.86、4.62、3.57、1.44 万. 在前三个温度点下, rrrr 值均大于 96%, -15 °C 时间规度大于 99%. 升至 90 °C 时 rrrr 值降到 82%. 如果兼顾反应活性和产物的间规度控制, 温度选在 25 °C 最佳(表 49).

其它类型的催化剂, 如 2014 年东华大学 Cai 组^[282]报道的催化剂 $Me_2Si[NC^*HMe(Naphthyl)](Flu)TiMe_2$ (**205**)、Fink 等^[233]报道的 $Me_2Si[NC^*HMe(Naphthyl)]-(C_5Me_4)TiMe_2$ (**105**)、Okuda 等^[283-286]报道的 $Me_2Si(Flu)-N^i(Bu)TiMe_2$ (**206**) 以及 Dow 公司^[287,288]的 CGC 等, 合成的聚丙烯的间规度都不是很好, 只是 **205**、**105**、**206** 在 0 °C 时会生成较高 M_n 的聚丙烯, 分别达到 15.5、10.2、15.7 万道尔顿(表 49).

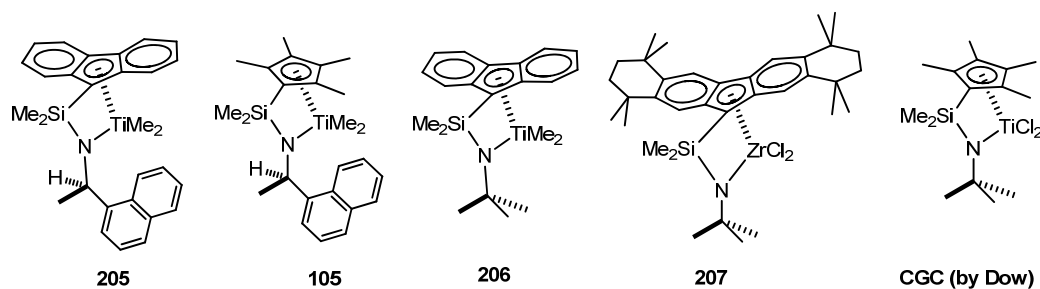
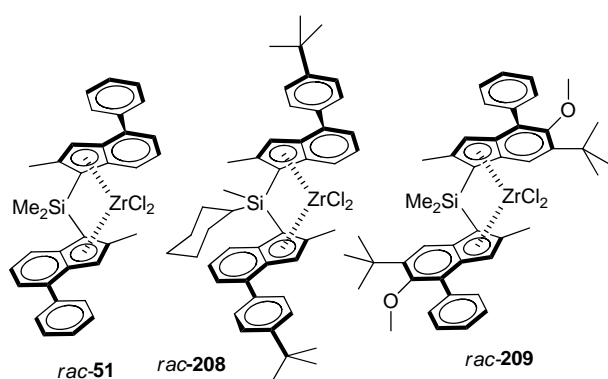
表 49 催化剂 105、205~207 和 CGC 的催化结果^a

Table 49 Catalytic results of 105, 205~207 and CGC

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	$M_n/(\times 10^4)$	PDI	rr/%	mm/%
1	205	0	10.92	15.5	1.36	34	23
2	105	0	4.57	10.2	1.36	11	61
3	206	0	5.36	15.7	1.22	63	5
4	207	-15	14.36	5.86*	2.25	>99	-
5	207	0	42.64	4.62*	1.98	98	-
6	207	25	423.9	3.57*	2.17	96	-
7	207	90	449.4	1.44*	1.93	82	-
8	CGC	0	43.87	nd	nd	22	nd
9	CGC	25	253.6	nd	nd	nd	nd

^a Cocatalyst: MAO, ^b M_w . ^b kg (PP)/g (M)·h.

2016 年, Resconi 组^[58]探讨了三种催化剂 *rac*-51、*rac*-Me(cyclo-C₆H₁₁)Si[2-Me-4-(*p*-^tBuC₆H₄)-Ind]₂ZrCl₂ (*rac*-208)、*rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-^tBuInd)₂ZrCl₂ (*rac*-209)(表 50), 重点是考察反应温度对催化活性以及聚丙烯产物的 M_w 、PDI、mmmm、 T_m 等的影响. 催化剂 *rac*-51 最初由 Spaleck 合成, 后由 Hoechst 公司开发, 在该研究中由 Norquaytech 提供. 催化剂 *rac*-208 由 Lummus Novolen Technology GmbH 公司开发并商业化应用, 也由该公司提供. 催化剂 *rac*-209 参照 Basell 的专利和 Nifant'ev 报道的方法合成^[289,290].



在聚合反应中, 使用 0.05 mmol 的 AlEt₃ 作为除杂剂, *n*-hexane 为溶剂, 形成淤浆聚合体系. 这三种催化剂都显示依赖于温度的反应活性, 其中 *rac*-51/MAO 在 60 °C 时给出最好的活性, 为 990.35 kg (PP)/g (Zr)·h; *rac*-208/MAO 在 70~80 °C 间给出最好的活性

1654.13~1720.68 kg (PP)/g (Zr)·h; *rac*-209/MAO 也在 70~80 °C 间给出最好的活性 2926.33~3234.49 kg (PP)/g (Zr)·h. 总体上, *rac*-208 显示出较好的热稳定性, 这应该归结为 4-苯基的对位 ^tBu 取代. *rac*-209 的活性最好. 如果仅从活性数值看, *rac*-209 在 60~85 °C 间都有高于 *rac*-208 的反应活性, 显然茚环上的 5-OMe 和 6-^tBu 取代起了很大的作用. 理论上讲, 反应活性随着温度升高而增加. 但是这三种催化剂的最高活性温度点分别是 60、75、70 °C, 高于此温度活性下降. 可能有如下几个方面的原因: (1) 催化剂有一定程度地失活; (2) 聚合物随着单体扩散的限制发生溶解; (3) 单体浓度的明显降低. 在该体系中使用液态丙烯, (3) 的原因可以排除, 而其它两个方面尚无法用实验来证明. 但是, 不管怎样较高温度会导致聚合反应速率的衰减. 这可以从聚合反应的动力学曲线看出. 动力学曲线显示 *rac*-208/MAO 和 *rac*-208/MAO 在 40~70 °C 间、*rac*-51/MAO 在 40~60 °C 间接近线性关联, 但是曲线的 *k* 值表现为 *rac*-209/MAO > *rac*-208/MAO > *rac*-51/MAO. 同时, 高于这些相应的温度时, 反应速率开始降低.

整体上看, 产物的 M_w 是按 *rac*-209/MAO > *rac*-51/MAO > *rac*-208/MAO 体系逐步降低, 类似的还有 PDI 值. PDI 值基本上低于 2.7, 这是典型的茂金属催化反应的结果. M_w 随着温度变化都呈现“火山”状, 即 *rac*-51/MAO 在 40~60 °C 达到最大值(97.7~104.6 万)、*rac*-208/MAO 在 50~60 °C 达到最大值(83.9~86.0 万)、*rac*-209/MAO 在 40~75 °C 达到最大值(124.7~139.4

表 50 催化剂 *rac-51* 和 *rac-208*~*rac-209* 的催化结果^a
Table 50 Catalytic results of *rac-51* and *rac-208*~*rac-209*

Entry	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ^b	M_n	PDI	mmmm/%	$T_m/^\circ\text{C}$
1	<i>rac-51</i>	30	86.71	77.3	2.5	98.87	142.7
2	<i>rac-51</i>	40	283.49	97.7	2.4	98.73	145.0
3	<i>rac-51</i>	50	582.66	104.6	2.4	99.36	146.9
4	<i>rac-51</i>	60	990.35	98.7	2.4	99.17	148.7
5	<i>rac-51</i>	70	679.79	79.4	2.6	99.11	150.5
6	<i>rac-51</i>	75	669.15	80.4	2.6	98.85	150.7
7	<i>rac-51</i>	80	420.52	68.7	2.8	98.50	151.5
8	<i>rac-51</i>	85	235.04	56.6	2.9	98.68	151.0
9	<i>rac-208</i>	30	43.49	58.7	2.9	98.95	143.9
10	<i>rac-208</i>	40	202.92	65.8	2.7	99.13	145.1
11	<i>rac-208</i>	50	529.05	86.0	2.7	98.85	147.1
12	<i>rac-208</i>	60	1049.33	83.9	2.7	99.10	149.3
13	<i>rac-208</i>	70	1684.50	73.4	2.6	98.80	151.6
14	<i>rac-208</i>	75	1720.68	63.7	2.7	98.95	152.0
15	<i>rac-208</i>	80	1654.13	61.0	2.7	98.81	152.7
16	<i>rac-208</i>	85	1586.71	53.1	2.7	98.30	153.9
17	<i>rac-209</i>	30	250.49	104.8	2.6	>99.8	132.2
18	<i>rac-209</i>	40	610.50	124.7	2.5	>99.8	134.6
19	<i>rac-209</i>	50	1359.68	139.4	2.5	>99.8	138.0
20	<i>rac-209</i>	60	2409.89	138.1	2.3	>99.8	140.8
21	<i>rac-209</i>	70	3234.49	135.4	2.3	>99.8	142.8
22	<i>rac-209</i>	75	3224.73	129.0	2.3	>99.8	143.6
23	<i>rac-209</i>	80	2926.33	116.8	2.3	>99.8	144.3
24	<i>rac-209</i>	85	2001.86	105.1	2.3	>99.8	145.2

^a Solvent: toluene, cocatalyst: MAO. ^b kg (PP)/g (Zr)•h.

万). 这表明是一种主聚合链释放机理的改变, 与以往报道的聚合物的分子量随温度升高而降低的结果不同.

再比较可以发现, *rac-209*/MAO 体系产生的聚合物的等规度均大于 99.8%, 优于 *rac-51*/MAO (98.50~99.36%) 和 *rac-208*/MAO (98.30%~99.13%). 该结果也与以往报道的不同^[280]. mmmm 值随着温度的升高而降低; T_m 测试值显示, 随着测试设定温度的变化, *rac-51*/MAO 体系的聚丙烯在 142.7~151.5 °C, *rac-208*/MAO 在 143.9~153.9 °C, *rac-209*/MAO 在 132.2~145.2 °C 变化(表 50).

5 总结与展望

从 1984 年 Ewen 将茂金属催化剂体系用于丙烯聚合^[124]至今已有 34 年的历史. Alt 写在 2006 年 *Coord. Chem. Rev.* 杂志的前言^[291]中说, 我们小组在 1988 年开始进行茂金属催化剂的研究工作, 当时认为只要制备一系列的催化剂, 就可以足够应对该领域的每一项挑战. 事实并非如此! 目前最初的设想已经成为一个从来没有结束的故事. 从那时起, 我们小组已经合成、表征和测试了 800 多种不同的茂金属催化剂(以及约 700 种其它催化剂), 但是探索仍然没有结束. 为什么? 这是因为茂金属催化剂最有吸引力的特性是其结构对催化性能

以及聚合物性能的严格而又神奇的精确调控性. 在上述的讨论中我们确实发现, 即使研究开展到今天, 茂金属聚丙烯催化剂中茂配体的骨架以及联结于骨架上的任何一个取代基的改变、金属的变化、助剂的变化、反应条件的变化等, 都会给出不同的催化结果.

茂金属催化剂的结构可以调控生产不同结构的聚丙烯. 一些茂金属聚丙烯树脂产品已经商业化应用. 工业界关注聚丙烯树脂产品的性能, 源头也必然追溯到茂金属催化剂: 一方面, 不同结构的茂金属催化剂产生不同结构的聚丙烯; 另一方面, 相同或类似结构的聚丙烯却只有一种或少数的几种茂金属催化剂生产. 如果结合生产装置, 相同牌号的聚丙烯往往只能使用一种催化剂生产.

科学界的研究在于探索、发现、再探索、再发现, 工业和商业界更多关注产品的应用价值. 在国内积极开发茂金属聚丙烯产品的今天, 充分认识和理解茂金属催化剂的结构和性能至为必要. 仍然以 Alt 的话^[291]作为结尾: 这个领域仍然在快速发展, 但是仅靠一个人或一个小组是无法完成所有方面的研究工作.

References

- [1] Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H. *DBP No. 973626, 1953* [*Chem. Abstr.* **1960**, 54, 14794].

- [2] Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- [3] Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545.
- [4] Chien, J. C. W. *Coordination Polymerization*, Academic Press, New York, **1975**.
- [5] Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5000.
- [6] Böhm, L. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5010.
- [7] Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.
- [8] Natta, G. *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 869.
- [9] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
- [10] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U.; Mantica, E.; Peraldo, M. J. *Polym. Sci.* **1957**, *26*, 120.
- [11] Natta, G.; Pasquon, I.; Zambelli, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488.
- [12] Natta, G. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553.
- [13] Zeng, G. *Petrochem. Technol.* **2003**, *31*, 119 (in Chinese). (曾国明, 石油化工, **2003**, *31*, 119.)
- [14] Wang, J.; Wang, L. *J. Mol. Catal.* **2004**, *18*, 234 (in Chinese). (王剑峰, 王立, 分子催化, **2004**, *18*, 234.)
- [15] Wang, P. *Shanghai Chem. Ind.* **2005**, *30*, 25 (in Chinese). (王萍, 上海化工, **2005**, *33*, 25.)
- [16] Li, Z.; Li, H.; Hu, Y. *Chin. Polym. Bull.* **2009**, *5*, 30 (in Chinese). (李振昊, 李化毅, 胡友良, 高分子通报, **2009**, *5*, 30.)
- [17] Duan, X.; Xia, X.; Gao, M. *Petrochem. Technol.* **2010**, *39*, 834 (in Chinese). (段晓芳, 夏先知, 高明智, 石油化工, **2010**, *39*, 834.)
- [18] Liu, W.; Huang, Q.; Yi, J.; Dou, X.; Zhang, M.; Yang, W.; Ma, L.; Li, J.; Wang, H.; Kong, Y.; Sheng, Y.; Zhao, Y. *Chin. Polym. Bull.* **2010**, *6*, 1 (in Chinese). (刘伟娇, 黄启谷, 义建军, 豆秀丽, 张明革, 杨万泰, 马利福, 李俊拢, 王红丽, 孔媛, 盛亚平, 赵杨峰, 高分子通报, **2010**, *6*, 1.)
- [19] Hu, J. *Chin. Polym. Bull.* **2013**, *9*, 61 (in Chinese). (胡杰, 高分子通报, **2013**, *9*, 61.)
- [20] Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- [21] Coates, G. W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- [22] Chen, Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [23] Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
- [24] Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377.
- [25] Hlatky, G. G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
- [26] McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- [27] Lin, S.; Waymouth, R. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 765.
- [28] Razavi, A.; Thewalt, U. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 155.
- [29] Cobzaru, C.; Hild, S.; Boger, A.; Troll, C.; Rieger, B. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 189.
- [30] Prashar, S.; Antiñolo, A.; Otero, A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 133.
- [31] Dong, J.-Y.; Hu, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 47.
- [32] Wang, B. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242.
- [33] Focante, F.; Mercandelli, P.; Sironi, A.; Resconi, L. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170.
- [34] Möhring, P. C.; Coville, N. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18.
- [35] Braunschweig, H.; Breiting, F. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691.
- [36] Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [37] Kaminsky, W.; Bark, A.; Spiehl, R.; Moller-Lindenhof, N.; Nieboda, S. In *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Eds.: Kaminsky, W.; Sinn, H., Springer-Verlag, Berlin, **1988**, p. 291.
- [38] Kaminsky, W.; Rabe, O.; Schauwienold, A.-M.; Schupfner, G. U.; Hans, J.; Kopf, J. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 181.
- [39] Kaminsky, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907.
- [40] Scheirs, J.; Kaminsky, W. In *Metalocene-Based Polyolefins. Preparation, Properties and Technology*, Wiley, New York, **1999**.
- [41] Zhou, Y. *Qilu Petrochem. Technol.* **1997**, *24*, 268 (in Chinese). (周禹, 齐鲁石油化工, **1997**, *25*, 268.)
- [42] Xie, M.; Wu, Q. *Chin. Polym. Bull.* **1999**, *3*, 44 (in Chinese). (谢美然, 伍青, 高分子通报, **1999**, *3*, 44.)
- [43] Chen, W.; Guo, Z.; Wang, R.; Jin, Z. *Chin. Polym. Bull.* **1999**, *9*, 14 (in Chinese). (陈伟, 郭子方, 王如恩, 景振华, 高分子通报, **1999**, *9*, 14.)
- [44] Meng, L.; Mao, J.; Zhang, Y.; Yi, J.; Song, Z.; Chen, S.; Wang, K. *Chin. Polym. Bull.* **2012**, *4*, 77 (in Chinese). (孟令柱, 毛静, 张宇, 义建军, 宋昭峥, 陈商涛, 王科峰, 高分子通报, **2012**, *4*, 77.)
- [45] Liu, X.; Zhao, X.; Wang, Y.; Zhang, Z. *Guangzhou Chem. Ind.* **2012**, *40*, 27 (in Chinese). (刘星火, 赵新涛, 王印, 张中军, 广州化工, **2012**, *40*, 27.)
- [46] Song, S.; Liu, Z.; Zhong, X.; Cai, W.; Liang, S. *Chem. Reag.* **2016**, *38*, 637 (in Chinese). (宋莎, 刘振宇, 钟向宏, 蔡伟, 梁胜彪, 化学试剂, **2016**, *38*, 637.)
- [47] Huang, B.; Chen, W. *Metallocene Catalysts and The Polyolefins*, Chemical Industry, Beijing, **2000** (in Chinese). (黄葆同, 陈伟, 茂金属催化剂及其烯烃聚合物, 化学工业出版社, 北京, **2000**.)
- [48] Yamada, K.; Hikosaka, M.; Toda, A.; Yamazaki, S.; Tagashira, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4790.
- [49] De Rosa, C.; Auriemma, F.; Vinti, V.; Galimberti, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6206.
- [50] Kirillov, E.; Marquet, N.; Razavi, A.; Belia, V.; Hampel, F.; Roisnel, T.; Gladysz, J. A.; Carpentier, J.-F. *Organometallics* **2010**, *29*, 5073.
- [51] Erker, G.; Aulbach, M.; Knickmeier, M.; Wingbermühle, D.; Krieger, C.; Nolte, M.; Werner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4590.
- [52] Mallin, D. T.; Rausch, M. D.; Lin, Y.-G.; Dong, S.; Chien, J. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2030.
- [53] Finze, M.; Reybuck, S. E.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9325.
- [54] Resconi, L.; Piemontesi, F.; Camurati, I.; Sudmeijer, O.; Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Kuz'mina, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2308.
- [55] Razavi, A.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 267.
- [56] Kaminsky, W.; Kiilper, K.; Brintzinger, H.-H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- [57] Spaleck, W.; Antberg, M.; Rohrmann, J.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1347.
- [58] Reichelt, K.; Parkinson, M.; Resconi, L. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *216*, 2415.
- [59] Busico, V.; Brita, D.; Caporaso, L.; Cipullo, R.; Vacatello, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3971.
- [60] Yoshida, T.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 766.
- [61] Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 89.
- [62] Grisi, F.; Longo, P.; Zambelli, A.; Ewen, J. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *140*, 225.
- [63] Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.
- [64] Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [65] Theurkauff, G.; Bader, M.; Marquet, N.; Bondon, A.; Roisnel, T.; Guegan, J.-P.; Amar, A.; Boucekkine, A.; Carpentier, J. F.; Kirillov, E. *Organometallics* **2016**, *35*, 258.
- [66] Roberts, J. A. S.; Chen, M.-C.; Seyam, A. M.; Li, L.; Zuccaccia, C.; Stahl, N. G.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12713.
- [67] Motta, A.; Fragalã, I. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7327.
- [68] Chen, Y.-X.; Metz, M. V.; Li, L.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287.
- [69] Chen, E. Y.-X.; Kruper, W. J.; Roof, G.; Wilson, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 745.
- [70] Kawamura-Kuribayashi, H.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2359.
- [71] Weiss, H.; Ehrig, M.; Ahlrichs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4919.
- [72] Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *Organometallics* **1994**, *13*, 2252.
- [73] Yoshida, T.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1995**, *14*, 746.
- [74] Thorshaug, K.; Støvneng, J. A.; Rytter, E.; Ystenes, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7149.
- [75] Fusco, R.; Longo, L.; Masi, F.; Garbassi, F. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7673.
- [76] Fusco, R.; Longo, L.; Proto, A.; Masi, F.; Garbassi, F. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 257.
- [77] Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *Organometallics* **1994**, *13*, 432.
- [78] Jordan, R. F.; LaPointe, R. E.; Bradley, P. K.; Baezinger, N. *Organometallics* **1989**, *8*, 2892.
- [79] Jordan, R. F.; Bradley, P. K.; Baenziger, N. C.; LaPointe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1289.
- [80] Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2793.
- [81] Krauledat, H.; Brintzinger, H.-H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1412.
- [82] Piers, W. E.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406.
- [83] Karl, J.; Dahlmann, M.; Erker, G.; Bergander, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5643.
- [84] Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5517.
- [85] Blomberg, M. R.; Siegbahn, P. E.; Svensson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6095.
- [86] Siegbahn, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5803.
- [87] Kawamura-Kuribayashi, H.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687.
- [88] Cavallo, L.; Corradini, P.; Guerra, G.; Vacatello, M. *Polymer* **1991**, *32*, 1329.
- [89] Sini, G.; Macgregor, S. A.; Eisenstein, O.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 1049.
- [90] Chadwick, J. C.; Morini, G.; Albizzati, E.; Balbontin, G.; Mingozzi, I.; Cristofori, A.; Sudmeijer, O.; van Kessel, G. M. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2501.
- [91] Tsutsui, T.; Kashiwa, N.; Mizuno, A. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 565.
- [92] Kashiwa, N.; Kioka, M. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1991**, *64*, 43.
- [93] Busico, V.; Cipullo, R.; Chadwick, J. C.; Modder, J. F.; Sudmeijer, O. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7538.
- [94] Jüngling, S.; Mülhaupt, R.; Stehling, U.; Brintzinger, H.-H.; Fischer, D.; Langhauser, F. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1305.
- [95] Chadwick, J. C.; van Kessel, G. M. M.; Sudmeijer, O. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1431.
- [96] Kioka, M.; Mizuno, A.; Tsutsui, T.; Kashiwa, N. In *Catalysis in Polymer Synthesis, ACS Symp. Ser. Vol. 496*, Eds.: Vandenberg, E. J.; Salamone, J. C., American Chemical Society, Washington, DC, **1992**, p. 72.
- [97] Carvill, A.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Sacchi, M. C. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7056.
- [98] Zambelli, A.; Locatelli, P.; Provasoli, A.; Ferro, D. R. *Macromolecules* **1980**, *13*, 267.
- [99] Guerra, G.; Longo, P.; Cavallo, L.; Corradini, P.; Resconi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4394.
- [100] Ferro, D. R.; Zambelli, A.; Provasoli, A.; Locatelli, P.; Rigamonti, E. *Macromolecules* **1980**, *13*, 179.
- [101] Boyd, R. H.; Breiting, S. M. *Macromolecules* **1972**, *5*, 279.
- [102] Suter, U. W.; Flory, P. J. *Macromolecules* **1975**, *8*, 765.
- [103] Cahn, R. S.; Incrold, C. K.; Prelop, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385.
- [104] Tonelli, A. E. *Macromolecules* **1978**, *11*, 565.
- [105] Coleman, B. D.; Fox, T. G. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1065.
- [106] Inoue, Y.; Itabashi, Y.; Chûjô, R.; Doi, Y. *Polymer* **1984**, *25*, 1640.
- [107] Busico, V.; Caporaso, L.; Cipullo, R.; Landriani, L.; Angelini, G.; Margonelli, A.; Segre, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2105.
- [108] Cavallo, L.; Guerra, G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2729.
- [109] Leclerc, M. K.; Brintzinger, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1651.
- [110] Prosenc, M.-H.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3889.
- [111] Nolan, S. P.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8538.
- [112] Gell, K. I.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3246.
- [113] Gell, K. I.; Posin, B.; Schwartz, J.; Williams, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1846.
- [114] McAlister, D. R.; Erwin, D. K.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5966.
- [115] Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 337.
- [116] Wochner, F.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 65-75.
- [117] Sperry, C. K.; Bazan, G. C.; Cotter, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1513.
- [118] Fischer, D.; Jüngling, S.; Mülhaupt, R. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 191.
- [119] Breslow, D. S. *US 2924593*, **1960**.
- [120] Reichert, K. H.; Meyer, K. R. *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- [121] Long, W. P.; Breslow, D. S. *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- [122] Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, H.; Kaminsky, W.; Merk, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H. *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630.
- [123] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.
- [124] Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- [125] Summers, L.; Uloth, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2270.
- [126] Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233.
- [127] Wild, R. W. P. F.; Wasicuonek, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63.
- [128] Grossman, R. B.; Doyle, R. A.; Buchwald, S. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 1501.
- [129] Castonguay, L. A.; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 5832.
- [130] Hart, J. R.; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6159.
- [131] Piemontesi, F.; Camurati, L.; Resconi, L.; Balboni, D.; Sironi, A.; Moret, M.; Zeigler, R.; Piccolrovazzi, N. *Organometallics* **1995**, *14*, 1256.
- [132] Boor, J., Jr. In *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
- [133] Pino, P.; Mülhaupt, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 857.
- [134] Saga, K.; Uozumi, T.; Kishi, N. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 793.
- [135] Kaminsky, W. In *Catalytic Polymerization of Olefin*, Eds.: Keii, T.; Soga, K.; Kodanska, Tokyo, **1986**, p. 293.
- [136] Pino, P.; Cioni, P.; Wei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6189.
- [137] LoCoco, M. D.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13918.
- [138] Diamond, G. M.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024.
- [139] Miyake, G. M.; Mariott, W. R.; Chen, E. Y.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6724.
- [140] Ewen, J. A.; Haspelslagh, L.; Atwood, J. L.; Zhang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544.
- [141] Longo, P.; Grassi, A.; Pellecchia, C.; Zambelli, A. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1015.
- [142] Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- [143] Herrmann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Spaleck, W.; Winter, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 1511.
- [144] Erker, G.; Nolte, R.; Tsay, Y.-H.; Krüger, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 628.
- [145] Inoue, Y.; Itabashi, Y.; Chujo, R.; Doi, Y. *Polymer* **1984**, *25*, 1640.
- [146] Farina, M. *Top. Stereochem.* **1987**, *17*, 1 and references cited therein.
- [147] Kaminsky, W.; Ahlers, A.; Möller-Lindenhof, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 1216.
- [148] Zambelli, A.; Longo, P.; Grassi, A. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2186.

- [149] Roll, W.; Brintzinger, H.-H.; Rieger, B.; Zolk, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 279.
- [150] Rieger, B.; Reinmuth, A.; Röhl, W.; Brintzinger, H. H. *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 67.
- [151] Collins, S.; Gauthier, W. J.; Holden, D. A.; Kuntz, B. A.; Taylor, N. J.; Ward, D. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 2061.
- [152] Chien, J. C. W.; Llinas, G. H.; Rausch, M. D.; Lin, G.-Y.; Winter, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8569.
- [153] Chien, J. C. W.; Tsai, W.-M.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570.
- [154] Llinas, G. H.; Chien, J. C. W. *Polym. Bull.* **1992**, *28*, 41.
- [155] Chien, J. C. W.; Llinas, G. H.; Rausch, M. D.; Lin, Y.-G.; Winter, H. H.; Atwood, J. L.; Bott, S. G. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2601.
- [156] Sheldon, R. A.; Fueno, T.; Tsunetsugu, T.; Furokawa, J. *J. Polym. Sci.* **1965**, *13*, 23.
- [157] Llinas, G. H.; Day, R. O.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *Organometallics* **1993**, *12*, 1283.
- [158] Fierro, R.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2817.
- [159] Erker, G.; Nolte, R.; Aul, R.; Wilker, S.; Krüger, C.; Noe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7594.
- [160] Cavallo, L.; Guerra, G.; Vacatello, M.; Corradini, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1784.
- [161] Lee, I.-M.; Gauthier, W. J.; Ball, J. M.; Iyengar, B.; Collins, S. *Organometallics* **1992**, *11*, 2115.
- [162] Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [163] Riepl, H. M. *Ph.D. Dissertation*, Technische Universität München, **1992**.
- [164] Piccolrovazzi, N.; Pino, P.; Consiglio, G.; Sironi, A.; Moret, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 3098.
- [165] Erker, G.; Fritze, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 199.
- [166] Erker, G.; Temme, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4004.
- [167] Coughlin, E. B.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7606.
- [168] Giardello, M. A.; Eisen, M. S.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3326.
- [169] Giardello, M. A.; Eisen, M. S.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12114.
- [170] Knickmeier, M.; Erker, G.; Fox, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9623.
- [171] Mengele, W.; Diebold, J.; Troll, C.; Röhl, W.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1931.
- [172] Herzog, T. A.; Zubris, D. L.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11988.
- [173] Razavi, A.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7529.
- [174] Spaleck, W.; Kuber, F.; Winter, A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, V.; Paulus, E. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 954.
- [175] Sacchi, M. C.; Barsties, E.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Brintzinger, H.-H.; Stehling, U. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3955.
- [176] Jüngling, S.; Mülhaupt, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 27.
- [177] Alt, H. G.; Milius, W.; Palackal, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 113.
- [178] Resconi, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.; Colonna, M.; Rychlicki, H.; Zeigler, R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6667.
- [179] Chen, Y.-X.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5400.
- [180] Chen, Y.-X.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 1.
- [181] Gauthier, W. J.; Corrigan, J. F.; Taylor, N. J.; Collins, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3771.
- [182] Gauthier, W. J.; Collins, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3779.
- [183] Coleman, B. D.; Fox, T. G. *J. Polym. Sci., Part A* **1963**, *1*, 3183.
- [184] Babu, G. N.; Newmark, R. A.; Cheng, H. N.; Llinas, G. H.; Chien, J. C. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7400.
- [185] Cheng, H. N.; Babu, G. N.; Newmark, R. A.; Chien, J. C. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6980.
- [186] Pietsch, M. A.; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10908.
- [187] Fritze, C.; Knickmeier, M.; Erker, G.; Zaegel, F.; Gauthier, B.; Meunier, P.; Paquette, L. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 5446.
- [188] Hauptman, E.; Waymouth, R. M.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11586.
- [189] Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *Science* **1995**, *267*, 217.
- [190] Miyake, S.; Okumura, Y.; Inazawa, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3074.
- [191] Han, T. K.; Woo, B. W.; Park, J. T.; DO, Y.; Ko, Y. S.; Woo, S. I. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4801.
- [192] Hollis, T. K.; Rheingold, A. L.; Robinson, N. P.; Whelan, J.; Bosnich, B. *Organometallics* **1992**, *11*, 2812.
- [193] Doman, T. N.; Landis, C. R.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7264.
- [194] Hollis, T. K.; Burdett, J. K.; Bosnich, B. *Organometallics* **1993**, *12*, 3385.
- [195] Ellis, W. W.; Hollis, T. K.; Odenkirk, W.; Whelm, J.; Ostrander, R.; Rheingold, A. L.; Bosnich, B. *Organometallics* **1993**, *12*, 4391.
- [196] Doman, T. N.; Hollis, T. K.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1352.
- [197] Hitchcock, S. R.; Situ, J. J.; Covell, J. A.; Olmstead, M. M.; Nantz, M. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 3732.
- [198] Burk, M. J.; Colletti, S. L.; Halterman, R. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 2998.
- [199] Bandy, J. A.; Green, M. L. H.; Gardiner, I. M.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, *2*, 207.
- [200] Chen, Z.; Halterman, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2276.
- [201] Chen, Z.; Halterman, R. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 3932.
- [202] Halterman, R. L.; Ramsey, T. L. *Organometallics* **1993**, *12*, 2879.
- [203] Colletti, S. L.; Halterman, R. L. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1005.
- [204] Nantz, M. H.; Hitchcock, S. R.; Sutton, S. C.; Smith, M. D. *Organometallics* **1993**, *12*, 5012.
- [205] Mansel, S.; Rief, U.; Proscenc, M.-H.; Kirsten, R.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 225.
- [206] Guerra, G.; Cavallo, L.; Moscardi, G.; Vacatello, M.; Corradini, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2988.
- [207] Castonguay, L. A.; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5832.
- [208] Leino, R.; Luttikhedde, H. J. G.; Wilén, C.-E.; Sillanpää, R.; Näsman, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2450.
- [209] Alt, H. G.; Zenk, R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 51.
- [210] Alt, H. G.; Milius, W.; Palackal, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *47*, 2113.
- [211] Leino, R.; Luttikhedde, H. J. G.; Lehmus, P.; Wilén, C.-E.; Sjöholm, R.; Lehtonen, A.; Seppälä, J. V.; Lancaster, S. J.; Näsman, J. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3477.
- [212] Leclerc, M. K.; Brintzinger, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9024.
- [213] Deng, H.; Winkelbach, H.; Taeji, K.; Kaminsky, W.; Soga, K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6371.
- [214] Corradini, P.; Busico, V.; Guerra, G. *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, **1988**, Vol. 4, p. 29.
- [215] Ewen, J. A.; Elder, J. M.; Jones, L. R.; Haspelslagh, L.; Atwood, L. J.; Bott, G. S.; Robinson, K. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253.
- [216] Bruce, M. D.; Coates, G. W.; Hauptman, E.; Waymouth, R. M.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11174.
- [217] Kravchenko, R.; Masood, A.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3635.
- [218] Petoff, J. L. M.; Bruce, M. D.; Waymouth, R. M.; Masood, A.; Lal, T. K.; Quan, R. W.; Behrend, S. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5909.
- [219] Kravchenko, R.; Masood, A.; Waymouth, R. M.; Myers, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2039.
- [220] Ewen, J. A.; Haspelslagh, L.; Elder, M. J.; Atwood, J. L.; Zhang, H.; Cheng, H. N. In *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Eds.: Kaminsky, W., Sinn, H., Springer-Verlag, Berlin, **1988**, p. 281.
- [221] Spaleck, W.; Antberg, M.; Böhm, L.; Rohrmann, J.; Lüker, H. *EP*

- 399348, 1991.
- [222] Spaleck, W.; Antberg, M.; Dolle, V.; Klein, R.; Rohrmann, J.; Winter, A. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 499.
- [223] Schaverien, C. J.; RenéErnst, W. T.; Schut, P.; Sudmeijer, O.; Budzelaar, P. H. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 245.
- [224] Ewen, J. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 103.
- [225] Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Elder, M. J.; Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10786.
- [226] Schaverien, C. J.; Ernst, R.; Schut, P.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9945.
- [227] Ashe, A. J. III; Fang, X.; Kampf, J. W. *Organometallics* **1999**, *18*, 2288.
- [228] Rufanov, K. A.; Kotov, V. V.; Kazennova, N. B.; Lemenovskii, D. A.; Avtomonov, E. V.; Lorberth, J. J. *Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 287.
- [229] Lin, S.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8283.
- [230] Reetz, M. T.; Willuhn, M.; Psiorz, C.; Goddar, R. *Chem. Commun.* **1999**, 1105.
- [231] Starzewski, K. A. O.; Kelly, W. M.; Stumpf, A.; Freitag, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2439.
- [232] Camurati, I.; Fait, A.; Piemontesi, F.; Resconi, L.; Tartarini, S. In *Transition Metal Catalysis in Macromolecular Design, ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington, DC, **2000**, *760*, 174.
- [233] Kleinschmidt, R.; Griebenow, Y.; Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 83.
- [234] Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Jones, R. L.; Rheingold, R. L.; Liable-Sands, L. M.; Sommer, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4763.
- [235] Leino, R.; Gomez, F. J.; Cole, A. P.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2072.
- [236] Kaminsky, W.; Winkelbach, H. *Top. Catal.* **1999**, *7*, 61.
- [237] Tait, P. J. T.; Ediat, R. In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Ed.: Kaminsky, W., Springer-Verlag, Berlin, **1999**, p. 307.
- [238] Nishida, H.; Uozumi, T.; Arai, T.; Soga, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 821.
- [239] Roos, P.; Meier, G. B.; Samson, J. J. C.; Weickert, G.; Westertep, K. R. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 319.
- [240] Arrowsmith, D.; Kaminsky, W.; Laban, U. W. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2161.
- [241] Zhu, Y.-B.; Fan, Z.-Q.; Yasin, T.; Feng, L.-X. *Chin. J. Polym. Sci.* **2001**, *19*, 407.
- [242] Alt, H. G. *Dalton Trans.* **1999**, 1703.
- [243] Schmidt, R.; Alt, H. G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 304.
- [244] Marques, M. de F. V.; Pombo, C. C.; Silva, R. A.; Conte, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2979.
- [245] Wilmes, G. M.; Lin, S.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5382.
- [246] Diehl, S.; Waymouth, R. M. *Isr. J. Chem.* **2002**, *42*, 393.
- [247] Fan, W.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3010.
- [248] Lee, M. H.; Han, Y.; Kim, D.-H.; Hwang, J.-W.; Do, Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 2790.
- [249] Mohammed, M.; Nele, M.; Al-Humydi, A.; Xin, S.; Stapleton, R. A.; Collins, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7930.
- [250] Petoff, J. L. M.; Agoston, T.; Lal, T. K.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11316.
- [251] Razavi, A.; Atwood, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 105.
- [252] Chen, E. Y.-X.; Richard, E.; Campbell, J.; Devore, D. D.; Green, D. P.; Link, B.; Soto, J.; Wilson, D. R.; Abboud, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 42.
- [253] De Rosa, C.; Auriemma, F.; Capua, A. D.; Resconi, L.; Guidotti, S.; Camurati, I.; Nifant'ev, I. E.; Laishevstev, I. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17040.
- [254] De Rosa, C.; Auriemma, F.; de Ballesteros, O. R.; Di Girolamo, R.; Tarallo, O.; Galotto, N. G. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1951.
- [255] Yasin, T.; Fan, Z.; Feng, L. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1262.
- [256] Iwama, N.; Osano, Y. T. *Organometallics* **2005**, *24*, 132.
- [257] Losio, S.; Zecchi, G.; Bertini, F.; Sacchi, M. C.; Bertolasi, V.; Polo, E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7231.
- [258] Kim, S. K.; Kim, H. K.; Lee, M. H.; Yoon, S. W.; Do, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6163.
- [259] Yang, X.; Zhang, Y.; Huang, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 130.
- [260] Kim, S. K.; Kim, H. K.; Lee, M. H.; Yoon, S. W.; Do, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9107.
- [261] Kohrt, S.; Kehr, G.; Daniliuc, C. G.; Rojas, R.; Rieger, B.; Troll, C.; Erker, G. *Organometallics* **2016**, *35*, 2689.
- [262] Yang, X.; Zhang, Y.; Huang, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 130.
- [263] Lü, C.; Zhang, Y.; Mu, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *258*, 146.
- [264] Tynys, A.; Saarinen, T.; Bartke, M.; Löfgren, B. *Polymer* **2007**, *48*, 1893-1902.
- [265] Baar, C. R.; Levy, C. J.; Min, E. Y.-J.; Henling, L. M.; Day, M. W.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8216.
- [266] Min, E. Y.-J.; Byers, J. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2008**, *27*, 2179.
- [267] Herzog, T. A.; Zubris, D. L.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11988.
- [268] Veghini, D.; Henling, L. M.; Burkhardt, T. J.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 564.
- [269] Lu, L.; Fan, H.; Li, B.-G.; Zhu, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 8349.
- [270] Miller, S. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2002**, *21*, 934.
- [271] Miller, S. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2004**, *23*, 1777.
- [272] Alt, H. G.; Zenk, R.; Milius, W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 257.
- [273] Alt, H. G.; Zenk, R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 7.
- [274] Alt, H. G.; Zenk, R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 295.
- [275] Ewen, J. A. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 181.
- [276] Shiomura, T.; Kohno, M.; Inoue, N.; Asanuma, T.; Sugimoto, R.; Iwatani, T.; Uchida, O.; Kimura, S.; Harima, S.; Zenkoh, H.; Tanaka, E. *Macromol. Symp.* **1996**, *101*, 289.
- [277] Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Bagrov, V. V.; Okumura, Y.; Elder, M.; Churakov, A. V. *Organometallics* **2011**, *30*, 5744.
- [278] Kirillov, E.; Marquet, N.; Bader, M.; Razavi, A.; Belia, V.; Hampel, F.; Roisnel, T.; Gladysz, J. A.; Carpentier, J.-F. O. *Organometallics* **2011**, *30*, 263.
- [279] Bader, M.; Marquet, N.; Kirillov, E.; Roisnel, T.; Razavi, A.; Lhost, O.; Carpentier, J.-F. *Organometallics* **2012**, *31*, 8375.
- [280] Schöbel, A.; Herdtweck, E.; Parkinson, M.; Rieger, B. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 4174.
- [281] Nejabat, G.-R.; Nekoomanesh, M.; Arabi, H.; Salehi-Mobarakeh, H.; Zohuri, G.-H.; Omidvar, M.; Miller, S. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 724.
- [282] Cai, Z.; Su, H.; Nakayama, Y.; Shiono, T.; Akita, M. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *770*, 136.
- [283] Okuda, J.; Schattenmann, F. J.; Wocadlo, S.; Massa, W. *Organometallics* **1996**, *14*, 789.
- [284] Hagihara, H.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3184.
- [285] Hagihara, H.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4783.
- [286] Hasan, T.; Ioku, A.; Nishii, K.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3142.
- [287] Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867.
- [288] Shapiro, P. J.; Cotter, W. D.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.
- [289] Resconi, L.; Focante, F.; Balboni, D.; Nifant'ev, I.; Ivchenko, P.; Bagrov, V. *WO 116034*, **2007**.
- [290] Nifant'ev, I.; Ivchenko, P.; Bagrov, V.; Churakov, A.; Mercandelli, P. *Organometallics* **2012**, *31*, 4962.
- [291] Alt, H. G. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1.

(Zhao, X.)