

· 综述 ·

## 后过渡金属催化烯烃可控/活性聚合的研究进展\*

胡海斌 高海洋 伍青\*\*

(新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室  
中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

**摘要** 烯烃活性聚合由于可以制备出预定分子量的窄分布聚合物,以及各种嵌段共聚物、末端功能化聚合物等而受到广泛关注.过渡金属催化的烯烃配位聚合反应活性高,催化剂性能可通过配体结构的修饰进行调节,聚合物微观结构易于调控,其活性聚合进一步拓展了对烯烃聚合物分子设计的手段,具有重要的意义.除了以钛、锆、钒等为金属中心的前过渡系催化剂之外,近年来以镍、钯为代表的后过渡金属催化剂在烯烃活性聚合方面也得到迅速发展,并且在聚合物支化和极性单体共聚控制上有其独特之处.本文系统总结了后过渡金属催化剂在烯烃活性聚合方面的研究进展,概括了影响活性聚合特征的各种因素,并将其与前过渡系催化剂进行对比.

**关键词** 后过渡金属, 烯烃聚合, 活性聚合, 催化剂

活性聚合是在聚合过程中没有明显链转移和链终止的聚合反应,可应用于分子量可控的窄分布聚合物、末端功能化聚合物以及嵌段共聚物等各种新型材料的合成.自从1956年Szwarc发现负离子活性聚合以来<sup>[1]</sup>,正离子活性聚合、自由基可控/活性聚合、开环易位活性聚合(ROMP)以及配位活性聚合等相继被开发研究且发展迅速<sup>[2]</sup>.与其他类型的聚合相比,配位聚合活性高,催化剂性能容易通过改变配体结构进行调节,聚合物立体结构可控性好,因此,其活性聚合具有重要意义.目前应用于配位活性聚合的催化剂较多集中在前过渡系(如钛、锆等)金属,涉及的单体包括乙烯、丙烯、简单 $\alpha$ -烯烃、苯乙烯、共轭和非共轭二烯烃、环烯烃等.通过对聚合条件的优化,这些催化剂可制备分子量高、分子量分布窄的聚烯烃,甚至可在室温以上实现活性聚合.对于 $\alpha$ -烯烃聚合,还具备一定的立体选择性,得到立体规整的单分散聚合物<sup>[3,4]</sup>.

后过渡金属催化剂在烯烃聚合方面具有与前过渡系催化剂明显不同的性能<sup>[5-7]</sup>.例如催化乙烯聚合时, $\alpha$ -二亚胺钯催化剂能通过简单的乙烯压力调节仅从乙烯单体得到从线形到高度支化甚至超支化的聚乙烯.同时,后过渡金属中心亲氧性

相对较弱,对极性基团容忍性强,容易实现烯烃与极性单体共聚,合成带有功能基团的聚烯烃材料.在活性聚合方面,后过渡金属催化剂发展较为滞后,但近年来已有不少报道.本文主要介绍目前用于乙烯、丙烯、 $\alpha$ -烯烃和环烯烃活性聚合及共聚的后过渡金属催化剂,并与前过渡系活性聚合催化剂对比,简要概括影响烯烃活性聚合的因素.

### 1 钯系催化剂

$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ (催化剂**1**)早已发现可用于降冰片烯的活性加成聚合<sup>[8]</sup>,几乎没有链转移和链终止反应.催化剂**2**和**3**(见图1)对降冰片烯有较高的聚合活性<sup>[9]</sup>,生成窄分布聚合物,但是活性链在溶剂中会异化成不同类型的增长活性中心,使得产物具有双峰分布,活性中心非常稳定,甚至储存在固态时仍保持引发活性.

$\alpha$ -二亚胺钯催化剂应用于乙烯活性聚合首先由Brookhart课题组用催化剂**4**和**5b**(见图1)实现<sup>[10]</sup>.催化剂**4**在5℃下所得聚合物分子量在6h内随时间线性增长,而 $M_w/M_n$ 小于1.1,升高温度至27℃则出现明显的链转移或催化剂分解.在较低乙烯压力下聚合物分子量下降, $M_w/M_n$ 明显增宽;其引发端带有酯基,反应结束后加入适当的

\* 庆祝沈家骢院士80华诞专稿;2011-04-02收稿,2011-05-06修稿;国家自然科学基金(基金号20734004)资助; \*\* 通讯联系人,

E-mail: ceswuq@mail.sysu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11085

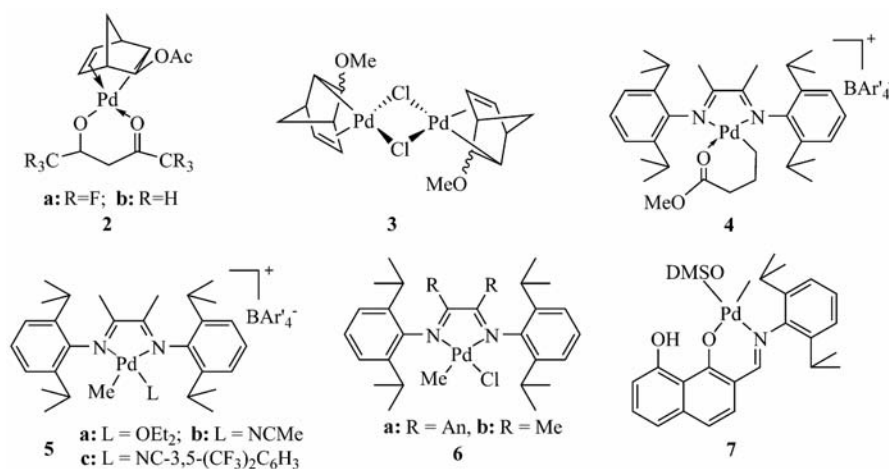


Fig. 1 Palladium catalysts for living olefin polymerization

终止剂,可得到单功能化或双功能化封端的聚乙烯材料<sup>[11]</sup>. 由于单体对金属中心的亲和性较弱,催化剂 **4** 引发丙烯聚合的活性很低,却可以催化 1-己烯活性聚合,在 100 min 内聚合物的  $M_w/M_n$  小于 1.08,之后分子量分布逐渐变宽. 相比之下,带有容易离去基团的 **5c** (见图 1) 可在低温下引发丙烯的活性聚合,当聚合物分子量超过  $40 \times 10^3$  时,分子量分布变宽. 此外,它还可以催化 1-己烯和 1-十八烯的活性聚合,通过不同的顺序加料,合成聚乙烯-*b*-聚十八烯和聚十八烯-*b*-聚乙烯两种嵌段共聚物<sup>[11]</sup>,二者都具有窄分子量分布 ( $M_w/M_n = 1.06 \sim 1.22$ ),但支化密度明显不同. 配合物 **6a**/NaBARF<sub>4</sub> 体系 (见图 1) 可催化 5-烯丙基-5-巴豆基-2,2-二甲基-1,3-二氧六环单体的活性聚合<sup>[12]</sup>,聚合物分子量随单体转化率线性增长,单体消耗完后继续补充加入单体,聚合物分子量持续增大,而分子量分布几乎不变 ( $M_w/M_n \approx 1.2$ ). 本实验室用经典的  $\alpha$ -二亚胺钯催化剂 **4** 研究其催化 4-甲基-1-戊烯单体的聚合<sup>[13]</sup>,发现体系在 0℃ 和 2.0 mol/L 的单体浓度下具有较好的可控性,在 10 h 时间内聚合物分子量随时间线性增长,而分子量分布保持在 1.13 以下. 与 1-己烯等  $\alpha$ -烯烃相比,4-甲基-1-戊烯可在较高的单体浓度 (2.0 mol/L) 和较长的时间内 (24 h) 得到窄分子量分布的聚合物 ( $M_w/M_n = 1.04 \sim 1.24$ ),这可能是由于这种单体所得到的超支化聚合物溶解性更好,降低了聚合过程中的单体扩散效应.

$\alpha$ -二亚胺催化剂在催化烯烃聚合时会通过金属中心与增长链  $\beta$ -氢相互作用 ( $\beta$ -agostic) 而发生迁移,即所谓的“链行走” (chain walking),因此能够仅从乙烯单体得到高度支化甚至超支化聚合

物,通过调节乙烯压力对聚合物拓扑结构进行调控,这对于钯催化剂尤为明显<sup>[6]</sup>. 利用这种特性并结合其活性聚合特征,通过在不同阶段调节压力,可制备出拓扑结构杂化的超支化-线形二嵌段聚乙烯和超支化-中等支化-线形三嵌段聚乙烯<sup>[14]</sup>. 乙烯与功能化单体的共聚研究表明,极性单体总是插入在聚合物支链末端,在优化条件下共聚物分子量分布较窄<sup>[15-17]</sup>. 因此选用合适的功能化烯烃单体,通过聚合物链封端或直接共聚,可得到具有引发其他类型聚合的大分子引发剂,再通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 等方法得到各种嵌段或接枝共聚物. 已有报道在乙烯聚合一段时间后加入 4-乙烯基苄氯等终止剂<sup>[18,19]</sup>,或是直接用含溴的乙烯基单体与乙烯共聚<sup>[20,21]</sup>,得到带有一个或多个引发基团的窄分布聚乙烯,再引发苯乙烯或丙烯酸酯聚合制备共聚物. 催化剂 **4** 是通过单体打开整合环后再插入到金属-碳键进行链增长的,酯基端是聚合物链的引发端,如果在合成催化剂时选用其他结构的丙烯酸酯,则可以制备出不同结构或功能的超支化聚乙烯,得到新型材料或可用于下一步反应的大分子引发剂或大分子单体. 利用这种方法可合成带有短支化 PE 臂的三臂星形聚乙烯<sup>[22]</sup>,以及链末端带有多面低聚倍半硅氧烷 (POSS) 基团的无机/有机杂化材料<sup>[23]</sup>,并在无机纳米粒子表面上接枝支化聚乙烯<sup>[24]</sup>. 如果在整合配合物的引发端接上可聚合的双键<sup>[25]</sup> 或含溴酯基<sup>[26,27]</sup>,则得到大分子 PE 单体或引发剂,可进行后续反应制备共聚物. Guan 课题组通过链行走活性共聚设计合成多位点的链行走催化剂,再次引发乙烯链行走聚合,得到超高分子量的树状纳米粒子<sup>[28]</sup>. 运用类似的合成方法,

改变二次引发聚合时的乙烯压力,可得到具有超支化聚乙烯核,短链支化聚乙烯臂的多臂星型聚乙烯<sup>[29]</sup>.

Sen 课题组报道了带有水杨醛亚胺配体的钯催化剂 **7**<sup>[30]</sup>(见图 1),在催化乙烯均聚时只能得到少量支化低聚物甚至没有产物,但是在降冰片烯或取代降冰片烯的存在下可以得到降冰片烯插入率在 40% 左右的高分子量共聚物,分子量分布最窄可达 1.1,共聚物分子量几乎随降冰片烯转化率线性增长,表明具有活性聚合特征.

## 2 镍系催化剂

### 2.1 $\alpha$ -二亚胺镍催化剂

$\alpha$ -二亚胺镍催化剂对于乙烯聚合催化活性高,甚至与前过渡金属催化剂活性相当.镍中心与 $\beta$ -氢相互作用强,可通过“链行走”得到支化聚烯烃,但同时也容易发生链转移反应,一般只能得到分子量分布在 2.0 左右的单峰分布支化聚乙烯<sup>[6]</sup>.除了配体骨架上的取代基之外<sup>[31]</sup>,苯胺上的取代基对催化活性和聚合物结构也有显著影响.增大苯胺环 2,6-位的位阻可以有效屏蔽金属中心的轴向位置,减少链转移反应的发生,使聚合产物的分子量分布变窄.例如 **8b**、**8c** 和 **9b**(见图

2)在 0°C 下催化乙烯聚合得到的产物分子量分布为 1.6~2.6<sup>[32]</sup>,但将配体苯胺环的 2,6-位取代基换为大位阻的 4-叔丁基苯基(催化剂 **8a**,见图 2)<sup>[33]</sup>,在常温及 MAO 助催化下进行乙烯聚合,重均分子量达到  $4500 \times 10^3$  时分布只有 1.3. Guan 等研究合成的大位阻催化剂 **10**<sup>[34]</sup>(见图 2),桥联基团将苯胺环的位置固定,抑制其绕碳-氮键旋转,与传统的非桥联催化剂相比具有明显的轴向位阻.该催化剂催化乙烯均聚得到高分子量的窄分布聚合物, $M_n = 342 \times 10^3$  时  $M_w/M_n$  只有 1.23.同时催化剂热稳定性高,在 90°C 的高温下可得到分子量为  $290 \times 10^3$ , $M_w/M_n = 1.4$  的聚合物.

$\alpha$ -烯烃比乙烯更容易实现活性聚合,这可能是由于它的位阻较大,不易发生向单体的链转移.聚合过程中,如果 $\alpha$ -烯烃以 2,1-方式插入到聚合物链,金属中心通过链行走迁移到 $\omega$ -碳上,再发生后续插入,生成 1, $\omega$ -链接的聚烯烃,使聚合产物的支化度小于理论值,即“链伸直”效应<sup>[6]</sup>.前已述及,立体位阻较小的催化剂 **8b**、**8c** 和 **9b** 在催化乙烯聚合时得到的聚合物分子量分布在 2.0 左右,但对于 $\alpha$ -烯烃则可以在适当条件下实现活性聚合. Brookhart 课题组最早报道了萘基骨架的 $\alpha$ -二亚胺镍催化剂 **9a** 和 **9b**(见图 2)用于 $\alpha$ -烯烃的

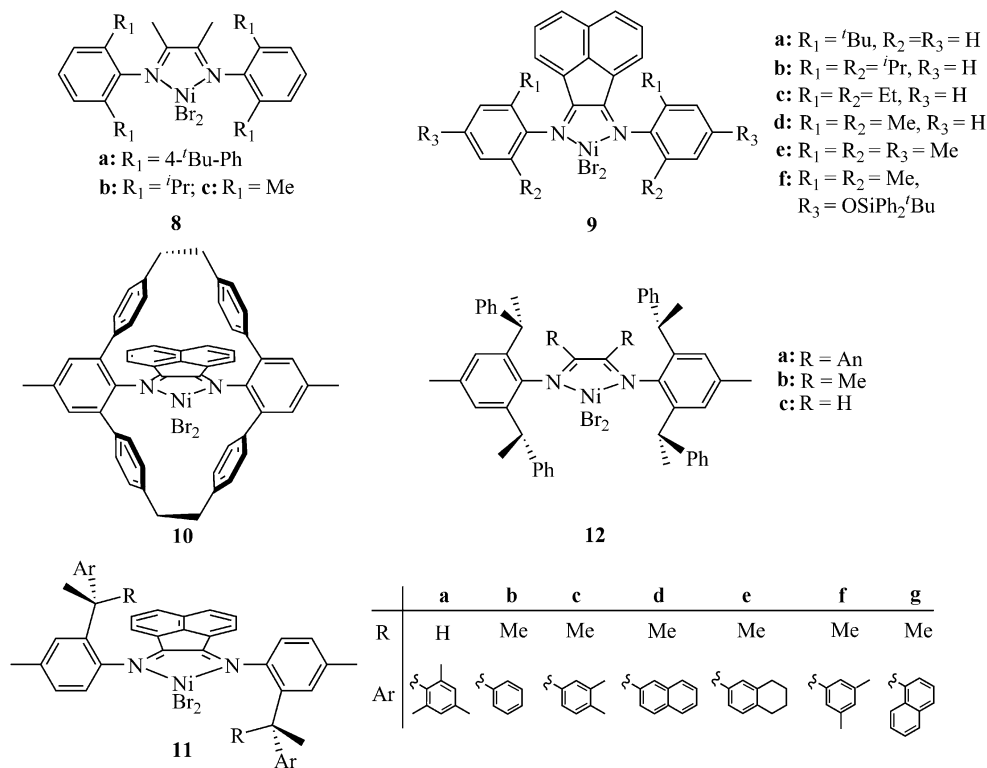


Fig. 2  $\alpha$ -Diimine nickel catalysts for living olefin polymerization

活性聚合<sup>[35]</sup>, 由于存在向单体的链转移反应, 通常只能在低温和较低的单体浓度下得到分子量分布在 1.1 以内的聚合物. 对 **9a**/MAO 体系的进一步研究表明<sup>[36]</sup>, 在  $-10^{\circ}\text{C}$  下, 当 1-己烯单体/催化剂浓度比为 1500 时仍可得到分子量分布较窄的聚合物 ( $M_w/M_n \approx 1.1$ ), 继续增大单体浓度则会导致产物分子量分布急剧变宽. 相似地, **9b**/MAO 在氯苯溶剂中可以在  $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$  温度范围内制备出  $M_n > 150 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n < 1.15$  的聚合物<sup>[37]</sup>. 将 **9b** 的 Br 原子换成—NCS 基团<sup>[38]</sup>, 催化剂在  $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$  范围内催化 1-癸烯聚合所得聚合物的分子量分布在 1.2 以下. 此外, 压力对于  $\alpha$ -烯烃的活性聚合也有影响<sup>[39]</sup>, 如催化剂 **8b**/MAO, 在 1.2 mol/L 的 1-己烯浓度下, 聚合体系压力从 0.1 MPa 升高至 500 MPa 时, 产物分子量增大的同时, 分子量分布也变宽 (0.1 MPa 下  $M_n = 150 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ ; 500 MPa 下  $M_n = 456 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.22$ ), 这可能是压力的升高可同时促进链增长和链转移反应, 而  $\alpha$ -二亚胺钨催化剂所得到的聚(1-己烯)产物分子量分布受压力影响较小.

催化活性中心轴向位阻的增大有利于  $\alpha$ -烯烃的活性聚合. 以催化剂 **10** (见图 2) 为例<sup>[40]</sup>, 它在催化丙烯和 1-己烯等的活性聚合时比传统催化剂所得产物的分子量分布更窄, 而支化度更低. 更重要的是, 它具有高度的热稳定性, 在  $50 \sim 75^{\circ}\text{C}$  下, 仍然能够得到分子量分布小于 1.2 的高聚物. **9e**/MAO (见图 2) 在  $-11^{\circ}\text{C}$  下可制备出分子量分布为 1.18 的聚(1-己烯)产物<sup>[41]</sup>, 将对位的甲基换成位阻更大的—OSiPh<sub>2</sub>Bu 基团 (催化剂 **9f**)<sup>[42]</sup>, 则可在  $-11^{\circ}\text{C}$  下催化 1-己烯聚合得到  $M_w/M_n \approx 1.1$  的聚合物, 聚合温度上升至  $16^{\circ}\text{C}$ , 在 80 min 内所得到的聚(1-己烯)产物分子量为  $22.7 \times 10^3 \sim 37.7 \times 10^3$ , 而分子量分布保持在 1.2 以下. 该催化剂对于丙烯聚合也有相似的结果. Merna 课题组系统研究了苯胺芳环邻位取代基的位阻对 1-己烯活性聚合的影响<sup>[43]</sup>, 发现用 MAO 助催化时, 在较低的温度和单体浓度下, 苯胺邻位为乙基取代 (催化剂 **9c**) 足以抑制链转移反应, 得到较好的活性聚合结果 ( $M_w/M_n < 1.1$ ), 甚至可以催化丙烯聚合得到窄分布的聚合物 ( $M_n = 61.2 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.08$ ). 如果选用烷基铝助催化剂, 则只有 **9b** 所得到的聚合物保持较窄的分子量分布 ( $M_w/M_n = 1.07$ )<sup>[44]</sup>, 这可能是由于大位阻的甲基铝氧烷有利于保护金属中心.

Coates 课题组合成了一系列 C<sub>2</sub> 对称的  $\alpha$ -二亚胺镍催化剂 (**11a** ~ **11g**)<sup>[45-47]</sup> (见图 2), 除了 **11f** 之外, 其他催化剂都可以在较宽的温度范围内催化丙烯活性聚合, 产物分子量分布在 1.1 左右. 随聚合温度升高 ( $-78 \sim 22^{\circ}\text{C}$ ), 产物微观结构从高度等规到无规链接, 因而可通过改变温度来合成不同区域链接的嵌段共聚物. 这种催化剂可催化从丙烯到辛烯的各种碳数  $\alpha$ -烯烃单体活性聚合, 且由于单体聚合时的链伸直效应, 生成的聚合物主要包含  $\omega$ , 2-链接, 所以可仅从单一的烯烃单体得到类似于乙丙共聚物的弹性体.

除了直链烯烃之外,  $\alpha$ -二亚胺镍催化剂还可用于支化  $\alpha$ -烯烃的活性聚合, 以及非极性烯烃与其他单体的活性共聚, 制备具有特殊链结构或功能基团的聚合物材料. 本课题组用经典的  $\alpha$ -二亚胺催化剂体系 **9b**/MAO (见图 2) 催化 4-甲基-1-戊烯聚合<sup>[48,49]</sup>, 由于链行走特性以及单体本身含有支链, 聚合产物存在  $\omega$ , 2-链接和  $\omega$ , 1-链接而呈现复杂的支化结构. 在  $0^{\circ}\text{C}$  下, 在 5 h 时间内聚合物分子量随转化率线性增长, 而分子量分布保持在 1.1 以下, 表明具有良好的活性聚合可控性. Coates 报道了 **9b**/Et<sub>2</sub>AlCl (见图 2) 催化下 1-己烯和 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮功能化烯烃的共聚<sup>[50]</sup>, 共聚物分子量  $30 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.2 \sim 1.4$ , 共单体插入率在 2% 左右, 由于极性基团的作用共聚物存在可逆的分子间氢键作用, 在室温下具有弹性行为.

## 2.2 其它类型的镍催化剂

除了  $\alpha$ -二亚胺催化剂之外, 近年来发现了几个新的其他类型镍催化剂体系, 对于乙烯或  $\alpha$ -烯烃聚合表现出活性聚合特征, 生成窄分子量分布的聚合物. 2-苯胺基环庚三烯酮的镍催化剂 **13**<sup>[51]</sup> (见图 3), 当羰基邻位带有大位阻的苯基或萘基时, 可有效抑制链转移反应, 在室温下的短时间 (10 min) 乙烯聚合反应中, 得到分子量分布为 1.2 ~ 1.3 的聚乙烯. 如果升高聚合温度或将 R 基团替换为氢原子 (**13a**), 则会使得聚合物分子量分布变宽, 体系失去活性聚合特征.

Bazan 研究合成了  $\alpha$ -亚胺基酰胺镍配合物 **14a** ~ **14g**<sup>[52,53]</sup> (见图 3), 在 Ni(COD)<sub>2</sub> 存在下催化乙烯聚合, 生成高分子量聚合物, 分子量分布 1.1 ~ 1.5. 这种催化剂具有一定的功能基团容忍性, 可催化乙烯与功能化降冰片烯的共聚, 生成窄分布的高分子量共聚物<sup>[54]</sup>. 利用这种特性可合成具有微相

分离的梯度嵌段共聚物<sup>[55,56]</sup>. 如果将乙烯与带有溴末端的功能化降冰片烯共聚, 则可得到聚乙烯大分子引发剂, 再通过后续的 ATRP 进行丙烯酸酯聚合制备接枝共聚物<sup>[57-59]</sup>. 在此基础上发展的  $\alpha$ -酮- $\beta$ -二亚胺镍配合物 **15**<sup>[60-62]</sup> (见图 3), 可在  $-10^\circ\text{C}$  及 MAO 活化下催化乙烯、丙烯和 1-己烯的活性聚

合, 在 60 min (乙烯) 甚至 120 min (丙烯和 1-己烯) 的时间内聚合物的  $M_w/M_n$  在 1.1 以下. 这可能是由于助催化剂作为 Lewis 酸与配体上的羰基相互作用, 降低了镍中心的电子密度, 在使得聚合活性增加的同时, 抑制了链转移反应.

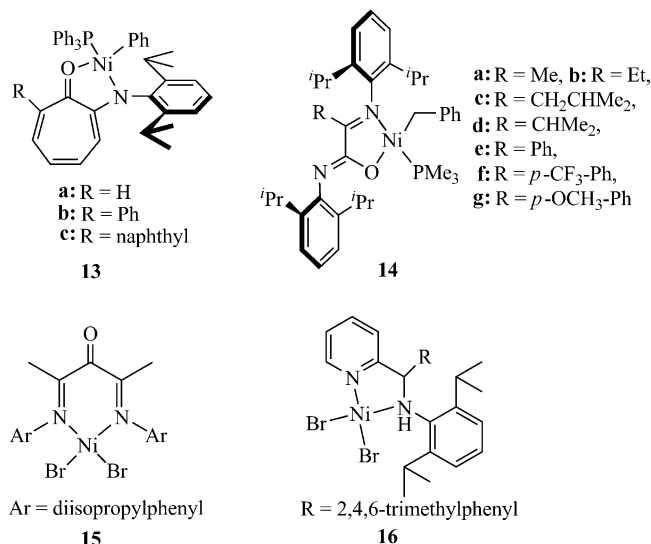


Fig. 3 Other nickel catalysts for living olefin polymerization

本课题组研究开发的 2-胺基吡啶系列镍配合物 **16**<sup>[63-67]</sup> (见图 3) 可催化乙烯、降冰片烯及  $\beta$ -蒎烯聚合. 当 R = H 时在 MAO 活化下催化乙烯聚合, 产物中同时含有高聚物 and 低聚物. R 为甲基时即使在  $-20^\circ\text{C}$  低温下也只能得到分子量分布为 2.0 左右的聚乙烯产物. 然而, 当 R 基团替换为大位阻的 2,4,6-三甲基苯基时, 产物分子量分布明显变窄, 表现出活性聚合特征, 在  $-10^\circ\text{C}$  下可长时间连续聚合, 聚合物分子量随聚合时间线性增长, 在 6 h 内聚合产物分子量达  $100 \times 10^3$ , 而  $M_w/M_n$  保持在 1.2 以下. 研究表明骨架上的 R 取代基对于乙烯活性聚合起关键作用, R 基团位阻的增大可抑制苯胺芳环绕碳-氮键旋转, 有利于保护金属中心, 减少链转移反应的发生.

### 3 钴系催化剂

钴催化剂应用于乙烯活性聚合的报道较少. Brookhart 课题组发现阳离子化的单茂钴配合物 **17a** (见图 4) 在常温常压下催化乙烯聚合时<sup>[68]</sup>, 可得到窄分子量分布的高聚物 ( $M_n = 13.6 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.17$ ). 低温核磁研究表明聚合物链的  $\beta$ -氢消除反应速率远低于链增长速率, 保证了窄分布聚合物的生成, 但由于反应终止时的偶联副

反应, 产物的高温 GPC 曲线在分子量部分出现肩峰. 随着聚合时间延长, 聚合物沉淀导致单体传质受限, 分子量继续增大时分布会变宽 ( $M_n = 48500$ ,  $M_w/M_n = 1.71$ ). 将催化剂的 R 基团用功能化基团取代<sup>[69]</sup>, 如对位带有一Cl、一OAc、一CF<sub>3</sub>的苯基、硅烷基等 (**17b ~ 17h**, 见图 4), 可催化乙烯聚合得到窄分布的末端功能化线形聚乙烯.

带有吡啶二亚胺配体的铁、钴催化剂能够以较高的活性催化乙烯聚合或低聚<sup>[70,71]</sup>, 对配体结构的进一步修饰可对催化剂的活性、热稳定性和  $\alpha$ -烯烃产物的选择性有明显的改进<sup>[72]</sup>. 其中吡啶二亚胺钴是迄今发现的活性最高的以钴为中心的烯烃聚合催化剂, 由于受到  $\beta$ -氢消除和向烷基铝链转移的共同影响<sup>[73]</sup>, 通常得到的聚乙烯产物分子量分布较宽, 甚至双峰分布, 且对于  $\alpha$ -烯烃聚合只能得到低聚物<sup>[74]</sup>. 但是, 钴催化剂 **18** (见图 4) 可以催化极大位阻的单体 2-芳基-1-亚甲基丙烷的均聚反应, 得到单体单元带有取代环丙基的聚合物<sup>[75,76]</sup>. 在  $-40^\circ\text{C}$  下所得到的聚合物分子量分布较窄 ( $M_w/M_n = 1.10 \sim 1.20$ ), 动力学研究表明该体系是慢引发的活性聚合. 利用其活性聚合特征还可合成该单体与乙烯的交替共聚物, 以及

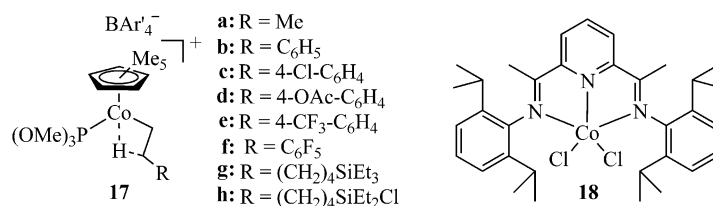


Fig. 4 Cobalt catalysts for living olefin polymerization

交替共聚物与均聚物的二嵌段共聚物。

#### 4 活性聚合影响因素

实现烯烃活性聚合的关键是对链转移和链终止反应的抑制,这主要有以下几种方法.首先是合理的配合物设计和单体选择.中心金属类型与适当的配体结合最为关键,如改变配合物的电子效应和位阻效应,以抑制链转移和链终止.有些催化体系只适用于 $\alpha$ -烯烃的活性聚合,而对于双键没有烷基取代的乙烯聚合则得到分布较宽的聚合物.二是降低反应温度,很多催化剂都只有在低温下才能催化活性聚合,温度升高则会出现明显的链转移反应或是催化剂失活,使分子量分布变宽.但是,聚合温度的降低会导致催化活性明显下降,且聚合物溶解度下降,更容易沉淀出来而影响活性聚合行为.三是选用合适的助催化剂,MAO中残留的三甲基铝是潜在的链转移剂,它会导致链转移而使分子量分布变宽.如果改用除去三甲基铝的MAO来助催化,则会使链转移的几率大大下降.四是单体浓度或压力的选择,活性聚合是一个快引发的反应,而引发反应是涉及被活化的配合物与聚合单体的双分子反应,因此,一定的单体浓度是必需的.但是,如果单体浓度过高,则会由于链增长速率过快,体系黏度变大而使得传质受阻,同时也会加速向单体链转移的过程,失去活性聚合特征.

除此之外,过渡金属类型在实现活性可控聚合中呈现各自不同的特征.前过渡系催化剂得到的聚烯烃通常是线形低支化的,对于 $\alpha$ -烯烃聚合具有一定程度的立体选择性,而后过渡金属催化剂则可以得到不同支化拓扑结构的聚烯烃产物,而支化结构可使聚合物增长链在溶剂中保持溶解状态,有利于活性聚合持续较长时间.此外,后过渡金属亲氧性弱,对功能基团容忍性较强,在活性聚合中与极性单体共聚,这种特性已用于各种新型结构功能化共聚物的合成,而前过渡催化剂在这方面则相对较弱.

#### 5 总结和展望

虽然后过渡金属催化剂发展较晚,目前能进行烯烃活性聚合的催化剂种类尚不多,但后过渡金属催化烯烃活性聚合的研究在近年来得到较快发展,可用于合成各种嵌段共聚物、末端功能化聚合物以及新型拓扑结构的聚合物材料.由于后过渡金属催化剂(特别是钨、镍体系)具有支化和功能化调控特点,在功能化聚烯烃合成方面有明显优势,特别是以后过渡金属催化烯烃活性聚合接续其他活性/可控聚合的方法,可以合成出精确控制分子链结构的新型功能化聚烯烃,拓展了聚烯烃的应用领域.未来的发展将是新的活性聚合催化体系的设计以及如何运用活性聚合得到结构和性能可控的新材料.

#### REFERENCES

- 1 Szwarc M L, Milkovich R. *J Am Chem Soc*, 1956, 78: 2656 ~ 2657
- 2 Webster O W. *Science*, 1991, 251: 887 ~ 893
- 3 Coates G W, Hustad P D, Reinartz S. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2236 ~ 2257
- 4 Domski G, Rose J M, Coates G W, Bolig A D, Brookhart M. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 30 ~ 92
- 5 Zhang Min (张民), Xiao Tianpengfei (肖田鹏飞), Sun Wenhua (孙文华). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (7): 600 ~ 612
- 6 Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. *Chem Rev*, 2000, 100: 1169 ~ 1203
- 7 Gibson V C, Spitzmesser S K. *Chem Rev*, 2003, 103: 283 ~ 315
- 8 Mehler C, Risse W. *Macromolecules*, 1992, 25: 4226 ~ 4228
- 9 Safir A L, Novak B M. *Macromolecules*, 1995, 28: 5396 ~ 5398

- 10 Gottfried A C, Brookhart M. *Macromolecules*, 2001, 34:1140 ~ 1142
- 11 Gottfried A C, Brookhart M. *Macromolecules*, 2003, 36:3085 ~ 3100
- 12 Okada T, Park S, Takeuchi D. *Angew Chem*, 2007, 119:6253 ~ 6255
- 13 Guo Lihua(郭丽华). Syntheses of Novel Bis(imino)pyridyl Iron and  $\alpha$ -Diimine Palladium Complexes and Their Catalytic Behavior toward Olefin(新型吡啶二亚胺铁和  $\alpha$ -二亚胺钯配合物的合成及催化烯烃聚合研究). Doctoral Dissertation of Sun Yat-sen University(中山大学博士学位论文), 2010
- 14 Xu Y, Xiang P, Ye Z, Wang W J. *Macromolecules*, 2010, 43:8026 ~ 8038
- 15 Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118:267 ~ 268
- 16 Mecking S, Johnson L K, Wang L, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120:888 ~ 899
- 17 Chen G, Ma X S, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2003, 125:6697 ~ 6704
- 18 Wang W, Liu P, Li B, Zhu S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48:3024 ~ 3032
- 19 Li S, Ye Z. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211:1917 ~ 1924
- 20 Chen G, Huynh D, Felgner P L, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:4298 ~ 4302
- 21 Zhang K, Wang J, Subramanian R, Ye Z, Lu J, Yu Q. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28:2185 ~ 2191
- 22 Zhang K, Ye Z, Subramanian R. *Macromolecules*, 2009, 42:2313 ~ 2316
- 23 Zhang Y, Ye Z. *Chem Commun*, 2008, 1178 ~ 1180
- 24 Zhang Y, Ye Z. *Macromolecules*, 2008, 41:6331 ~ 6338
- 25 Hong S C, Jia S, Teodorescu M, Kowalewski T, Matyjaszewski K, Gottfried A C, Brookhart M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40:2736 ~ 2749
- 26 Zhang K, Ye Z, Subramanian R. *Macromolecules*, 2008, 41:640 ~ 649
- 27 Sun G, Guan Z. *Macromolecules*, 2010, 43:9668 ~ 9673
- 28 Sun G, Guan Z. *Macromolecules*, 2010, 43:4829 ~ 4832
- 29 Xia X, Ye Z, Morgan S, Lu J. *Macromolecules*, 2010, 43:4889 ~ 4901
- 30 Chen Y, Mandal S, Sen A. *Organometallics*, 2010, 29:3160 ~ 3168
- 31 Guo Chunwen(郭春文), Fan Hong(范宏), Wang Wenjun(王文俊), Li Bogeng(李伯耿). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (8):823 ~ 827
- 32 Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117:6414 ~ 6415
- 33 Schmid M, Eberhardt R, Klinga M, Leskela M, Rieger B. *Organometallics*, 2001, 20:2321 ~ 2330
- 34 Camacho D H, Salo E V, Ziller J W, Guan Z. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43:1821 ~ 1825
- 35 Killian C M, Tempel D J, Johnson L K, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118:11664 ~ 11665
- 36 Peruch F, Cramail H, Deffieux A. *Macromolecules*, 1999, 32:7977 ~ 7983
- 37 Merna J, Cihlar J, Kucera M, Deffieux A, Cramail H. *Eur Polym J*, 2005, 41:303 ~ 312
- 38 Bomfim J A S, Dias M L, Filgueiras A L, Peruch F, Deffieux A. *Catal Today*, 2008, 133-135:879 ~ 885
- 39 Suzuki N, Yu J, Masubuchi Y, Horiuchi A, Wakatsuki Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41:293 ~ 302
- 40 Camacho D H, Guan Z. *Macromolecules*, 2005, 38:2544 ~ 2546
- 41 Fernandes S, Ascenso J R, Gomes P T, Costa S I, Silva L C, Chien J C W, Marques M M. *Polym Int*, 2005, 54:249 ~ 255
- 42 Yuana J C, Silva L C, Gomes P T, Valerga P, Campos J M, Ribeiro M R, Chien J C W, Marques M M. *Polymer*, 2005, 46:2122 ~ 2132
- 43 Merna J, Hostalek Z, Peleska J, Roda J. *Polymer*, 2009, 50:5016 ~ 5023
- 44 Peleska J, Hostalek Z, Hasalikova D, Merna J. *Polymer*, 2011, 52:275 ~ 281
- 45 Cherian A E, Rose J M, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:13770 ~ 13771
- 46 Rose J M, Cherian A E, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:4186 ~ 4187
- 47 Rose J M, Deplace F, Lynd N A, Wang Z, Hotta A, Lobkovsky E B, Kramer E J, Coates G W. *Macromolecules*, 2008, 41:9548 ~ 9555
- 48 Gao H, Pan J, Guo L, Xiao D, Wu Q. *Polymer*, 2011, 52:130 ~ 137
- 49 Gao H, Liu X, Tang Y, Pan J, Wu Q. *Polym Chem*, 2011, 2:1398 ~ 1403
- 50 Rieth L R, Eaton R F, Coates G W. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40:2153 ~ 2156
- 51 Hicks F A, Jenkins J C, Brookhart M. *Organometallics*, 2003, 22:3533 ~ 3545
- 52 Azoulay J D, Itigaki K, Wu G, Bazan G C. *Organometallics*, 2008, 27:2273 ~ 2280
- 53 Boardman B M, Bazan G C. *Acc Chem Res*, 2009, 42:1597 ~ 1606
- 54 Diamanti S J, Ghosh P, Shimizu F, Bazan G C. *Macromolecules*, 2003, 36:9731 ~ 9735
- 55 Diamanti S J, Khanna V, Hotta A, Coffin R C, Yamakawa D, Kramer E J, Fredrickson G H, Bazan G C. *Macromolecules*, 2006, 39:3270 ~ 3274
- 56 Coffin R C, Diamanti S J, Hotta A, Khanna V, Kramer E J, Fredrickson G H, Bazan G C. *Chem Commun*, 2007, 3550 ~ 3552
- 57 Schneider Y, Azoulay J D, Coffin R C, Bazan G C. *J Am Chem Soc*, 2008, 130:10464 ~ 10465

- 58 Schneider Y, Lynd N A, Kramer E J, Bazan G C. *Macromolecules*, 2009, 42: 8763 ~ 8768
- 59 Schneider Y, McVerry B T, Bazan G C. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 507 ~ 514
- 60 Azoulay J D, Rojas R S, Serrano A V, Ohtaki H, Galland G B, Wu G, Bazan G C. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1089 ~ 1092
- 61 Azoulay J D, Schneider Y, Galland G B, Bazan G C. *Chem Commun*, 2009, 6177 ~ 6179
- 62 Azoulay J D, Bazan G C, Galland G B. *Macromolecules*, 2010, 43: 2794 ~ 2800
- 63 Huang Z, Song K, Liu F, Long J, Hu H, Gao H, Wu Q. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 1618 ~ 1628
- 64 Zai S, Liu F, Gao H, Li C, Zhou G, Cheng S, Guo L, Zhang L, Zhu F, Wu Q. *Chem Commun*, 2010, 46: 4321 ~ 4323
- 65 Huang Zengfang(黄增芳), Cheng Shan(成山), Gao Haiyang(高海洋), Wu Qing(伍青). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (9): 874 ~ 878
- 66 Huang Z, Gao H, Zhang L, Wu Q. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26(5): 567 ~ 572
- 67 Huang Zengfang(黄增芳), Gao Haiyang(高海洋), Wu Qing(伍青). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2010, 31: 1257 ~ 1262
- 68 Brookhart M, Volpe Jr A F, DeSimone J M. *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem)*, 1991, 32: 461 ~ 462
- 69 Brookhart M, DeSimone J M, Grant B E, Tanner M J. *Macromolecules*, 1995, 28: 5378 ~ 5380
- 70 Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4049 ~ 4050
- 71 Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, Maddox P J, McTavish S J, Solan G A, White A J P, Williams D J. *Chem Commun*, 1998, 849 ~ 850
- 72 Jie S, Sun W, Xiao T. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(3): 299 ~ 304
- 73 Britovsek G J P, Bruce M, Gibson V C, Kimberley B S, Maddox P J, Mastroianni S, McTavish S J, Redshaw C, Solan G A, Stromberg S, White A J P, Williams D J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 8728 ~ 8740
- 74 Small B L. *Organometallics*, 2003, 22: 3178 ~ 3183
- 75 Takeuchi D, Anada K, Osakada K. *Bull Chem Soc Jpn*, 2005, 78: 1868 ~ 1878
- 76 Takeuchi D, Anada K, Osakada K. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1233 ~ 1235

## RECENT PROGRESS IN LATE TRANSITION METAL CATALYSTS FOR CONTROLLED/LIVING OLEFIN POLYMERIZATION

HU Haibin, GAO Haiyang, WU Qing

(*DSAPM Lab, PCFM Lab, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275*)

**Abstract** Since its discovery, living olefin polymerization has attracted much attention due to its ability to produce polymers with pre-determined molecular weight and narrow molecular weight distribution, various block copolymers and end-functionalized polymers. Metal-catalyzed olefin polymerization was considered to be highly active and superior in stereochemistry control. Therefore, their living polymerization has been paid much attention in the past decade. Complexes with early-transition metal centers such as Ti and Zr have been investigated comprehensively in catalytic olefin polymerization, and many of them are found to exhibit living behavior. In comparison, late transition metal catalysts are rare with regard to catalytic living olefin polymerization, but they develop rapidly and act differently to their early transition analogues. In this review, advances in late transition metal catalysts for living olefin polymerization and related factors affecting the living behavior are summarized. A comparison is made between late-transition living polymerization catalysts and those of the early-transition metals.

**Keywords** Late transition metals, Olefin polymerization, Living polymerization, Catalysts