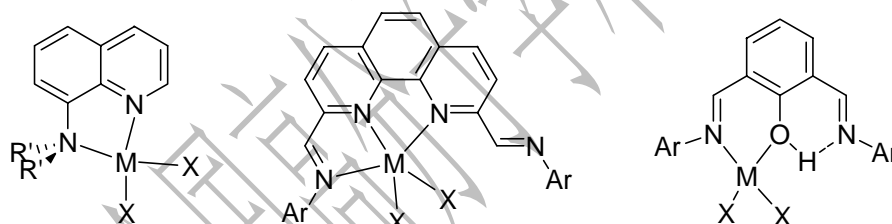


新型乙烯聚合和齐聚的后过渡金属催化剂

侯俊先, 张文娟, 介素云, 张树, 王科峰, 王文清, 孙文华*
(中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室, 北京 100080
Email: whsun@iccas.ac.cn)

从国际材料市场的发展来看, 结构材料是支撑国防、航空航天、信息产业、国家建设和人们生活的重要物质基础之一, 其中聚烯烃树脂材料约占高分子材料产量的一半。工业生产中运行的催化技术仍然是采用 Philip 催化剂、Z/N 催化剂和增长中的茂金属催化剂体系, 然而, 在 Z/N 催化剂发现前就有大量的投入研究后过渡金属(特别是镍)配合物用于催化烯烃进行碳碳键的偶联和聚合, 成功的研究结果导致了上世纪七十年代 SHOP 催化乙烯齐聚体系及其工业化^[1], 并广泛用于工业生产线性 α -烯烃。上个世纪九十年代中期, Brookhart 研究组发现了 α -二亚胺镍、钯配合物能催化乙烯聚合制得高分子量聚乙烯^[2], 后过渡金属配合物催化乙烯聚合的重要性和工业前景才真正为人们所接受, 被认为是后过渡金属催化烯烃聚合研究的“复活”。1998 年 Brookhart 与 Gibson 研究组分别独立报道了吡啶二亚胺金属配合物催化乙烯聚合^[3,4], 通过对配体上骨架的修饰以及反应条件的改变可以调节催化活性, 并影响聚烯烃产物的微观结构和分子量大小及其分子量的分布。我们课题组积极参与了不同催化剂模型的设计和催化剂合成研究工作, 对不同金属配合物的烯烃齐聚和聚合的催化性能进行了大量的条件实验, 获得了一些有意义的研究结论。本报告将涉及下述三类后过渡金属配合物烯烃聚合的催化剂模型, 重点阐述配体的立体和电子效应对催化活性和催化效果的影响, 对我们阶段性研究进行必要的总结^[5]。



该工作得到了国家自然科学基金(20272062、20473099)和 863 计划(2002AA333060)的资助。

参考文献:

- [1] Keim W, Kowaldt F H, Goddard R, Krüger C, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1978, 17: 466-468
- [2] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. J. *Am. Chem. Soc.*, 1995, 117: 6414-6415
- [3] Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 4049-4050
- [4] 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
- [5] *J. Mol. Cat., A*, 2005, 231, 221-233; *J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 1739-1749; *J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 1570-1580; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2004, 42, 4765-4774; *Polym. Int.*, 2004, 53, 2155-2161; *Acta Polymerica Sinica*, 2004, (5), 754-757 & 758-762; *Organometallics*, 2004, 23, 5037-5047; *J. Mol. Cat., A*, 2004, 218, 119-124; *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689, 936 - 946; *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689, 917 - 929; *Central Eur. J. Chem.*, 2003, 1, 325; *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, 6, 1372-1374; *Appl. Cat. A*, 2003, 252, 261-267; *J. Mol. Cat., A*, 2003, 206, 23-28; *Organometallics*, 2003, 22, 3678-3683; *Chin. J. Polym. Sci.*, 2003, 21, 557-562; *Chin. J. Polym. Sci.*, 2003, 21, 453-457; *Appl. Cat. A*, 2003, 246, 11-16; *Chin. J. Chem.*, 2003, 21, 491 - 493; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 88, 466-469; *J. Organomet. Chem.*, 2003, 665, 237 - 245; *Macromol. Theor. Simul.*, 2002, 11, 1006 - 1012; *Polym. Int.*, 2002, 51, 994 - 997; *Organometallics*, 2002, 21, 4350-4355; *New J. Chem.*, 2002, 26, 1474 - 1478; *J. Organomet. Chem.*, 2002, 658, 62-70; *J. Organomet. Chem.*, 2002, 650, 59-64.