

## 有机金属烯烃配位聚合催化剂

沈昊宇 王 昕 金国新\*

(复旦大学化学系, 上海 200433)

有机金属烯烃配位聚合催化剂具有高催化活性和良好的分子剪裁性, 通过调节催化剂的微结构, 如配体的取代基、配位原子以及配位中心的电子与立体环境等, 可以在分子层次上实现烯烃聚合物的分子设计与组装; 实现聚合物物理性质的调控, 从而得到各种具有新型功能和立体异构的聚合物。本文综述了金属烯烃聚合催化剂研究进展, 并展望该领域的发展趋势。

关键词: 烯烃聚合催化剂 茂金属催化剂 后过渡金属催化剂 乙烯聚合 分子剪裁  
分类号: O614.32 O614.33 O614.41

近年来, 聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等传统的烯烃聚合物及其与环烯烃、极性分子的共聚体在科学界和工业界备受关注。一方面, 大量聚烯烃已成为商品, 深入到人们生活的方方面面; 另一方面, 许多具有新型功能的聚合物不断涌现成为潜在的现有产品的替代品或全新的功能材料。1995 年, 全世界生产了  $5.36 \times 10^7$  t 的聚烯烃, 占塑料产品总产量的 47%。个别型号的产品如 LLDPE(线性低密度聚乙烯)和 PP(聚丙烯)在过去 5~7 年里产量翻了一番, 相对其它产品而言, 这一增长速率令人瞩目<sup>[1]</sup>。然而, 如果没有有机金属烯烃聚合催化剂, 这些都是无法想象和实现的。烯烃在催化剂的作用下, 转变成聚烯烃, 并随着催化剂结构的变化, 聚烯烃产物的性能也不断改变, 所以, 催化剂是研究聚烯烃材料的核心和原动力。有机金属烯烃聚合催化剂的出现不仅可以在温和的反应条件下得到用传统方法通常要在高温高压或自由基引发等苛刻条件下方可实现的烯烃聚合, 而且这些新型催化剂可以剪裁聚合物的微结构, 实现聚合物物理性质的调控, 使得化学家、材料学家可以在分子水平上设计新型功能聚烯烃材料和改善已有聚合物的性能。因此越来越多的科学家开始关注该研究领域。2000 年国际知名杂志《Chemical Review》将整个第四期作为烯烃聚合催化

剂的专题报告的特刊<sup>[2]</sup>。国际上著名的化学品公司, 如 Exxon, Dow, BASF 等都投入了大量资金成立专门的研发机构用于有机金属烯烃聚合催化剂的研究开发和产业化推广。

自 1953 年 Ziegler-Natta 催化剂问世以来, 在 20 世纪下半叶, 有机金属烯烃聚合催化剂的研制得到了巨大的发展; 短短 50 年里出现了 Ziegler-Natta 催化体系、茂金属催化体系和后过渡金属催化体系三个重要的里程碑<sup>[1-5]</sup>。这在化学和化工的发展史上均为罕见的。本文综述了烯烃配位聚合催化剂的发展历程和最新研究进展, 并展望该领域的发展趋势。

### 1 有机金属烯烃聚合催化剂的发现 ——Ziegler-Natta 催化剂

1953 年德国科学家 K. Ziegler 首先采用  $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$  体系在常温常压下成功地催化乙烯聚合为高密度聚乙烯(HDPE)<sup>[6]</sup>。不久意大利科学家 G. Natta, 发现  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$  可以催化丙烯聚合为半结晶型的聚丙烯<sup>[7]</sup>。从此烯烃聚合进入了一个崭新的时代, Ziegler 和 Natta 也因此分享了 1963 年的诺贝尔化学奖。现代的 Ziegler-Natta 催化剂是采用  $\text{MgCl}_2$  或其它无机化合物作为载体, 由  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  所组

收稿日期: 2003-02-15。收修改稿日期: 2003-06-24。

国家自然科学基金(No. 20274008, 29925101)和国家重点基础研究专项经费(No. G1999064800)资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail: gxjin@fudan.edu.cn

第一作者: 沈昊宇, 女, 31 岁, 博士后; 研究方向: 功能配合物材料与烯烃聚合催化剂。

成的非均相催化体系,其催化烯烃所产生的聚合物的结构只能在一个有限的范围内调整。继 Ziegler-Natta 催化剂之后又出现了茂金属催化体系和后过渡金属催化体系。

## 2 茂金属催化剂

相对 Ziegler-Natta 催化剂而言,茂金属催化剂是均相催化剂,不仅具有很高的催化活性,而且具有单活性中心,催化剂的化学结构可以很容易通过化学反应而实现调整和改变,催化产物的聚合物分子量分布具有单分散性。因此,对科学家而言,如果知道催化剂的结构就可以在制备过程中准确的预言聚烯烃产物的性质。通过细致地选择合适的反应条件可以控制产物的分子量、分子量分布、共聚单体的含量和聚合物的规整度等,从而达到在分子水平上实现高分子设计的目的,使配位聚合研究迈进了一大步。

20 世纪 80 年代初, Kaminsky 发现并运用甲基铝氧烷(MAO)到茂金属体系,是烯烃聚合催化剂发展史上的一个重要的里程碑。采用 MAO 作为助催化剂使得催化活性增大了  $10^5$  倍<sup>[8]</sup>。用 MAO 处理后,1g 茂锆可以催化 100t 的乙烯聚合,在链增长过程中,插入 1 个乙烯分子的时间,即插入时间,仅为  $10^{-5}$ s,某种程度上可以与生物体内酶的催化活性相媲美。此后,其他弱配体助催化剂,如五氟苯硼  $[(C_6F_5)_4B]^-$ 、四苯硼  $[Ph_4B]^-$  阴离子等也被成功地应用于茂金属催化系中<sup>[9]</sup>。

1982 年 Brintzinger 等<sup>[10]</sup>合成了手性桥联的茂金属化合物,是烯烃聚合催化剂发展史上的另一重要的里程碑。它标志着具有立体规整特性的聚烯烃的研究开始进入分子水平。随后,1984 年美国

EXXON 公司的 Ewen 发现采用合适的茂钛可以得到部分等规的聚丙烯<sup>[11]</sup>;不久 Kaminsky 研究组采用类似的茂锆得到了高等规聚烯烃材料<sup>[12a]</sup>。从此,科学界和工业界对于茂金属催化剂的研究日渐炽热,至今仍是有机金属烯烃聚合催化剂的研究热点之一。

茂金属催化剂的使用首次使得生产具有窄分子量分布的聚乙烯、聚丙烯及烯烃共聚体成为可能<sup>[13]</sup>。通过变化茂金属的配体可以得到不同微结构与特征的聚合物;通过采用不同的单烯烃与环烯烃共聚,可以得到性能更广的产品。利用茂金属催化剂已经得到等规聚丙烯<sup>[11, 12]</sup>、间规聚丙烯<sup>[14]</sup>、立构嵌段聚丙烯<sup>[15]</sup>、间规聚苯乙烯<sup>[16]</sup>、环烯烃的均聚物与共聚物<sup>[17]</sup>、聚烯烃弹性体<sup>[18]</sup>、乙丙橡胶<sup>[19]</sup>以及具有光学活性的齐聚物<sup>[20]</sup>等。

茂金属催化剂发展至今已达数万种,催化体系由主催化剂(即茂金属化合物)和助催化剂(MAO 等)两部分构成。其中主催化剂按元素的种类大致可以分为两大类,即:IV 族和稀土茂金属催化体系;按桥接方式和空间排布又可分为:不含桥基、含桥基和半夹心茂金属催化剂;此外根据茂环上取代基是否相同,则可分为对称和不对称以及均配型和混配型茂金属催化剂等。图 1 列举了部分有代表性的茂金属主催化剂的结构示意图。

近年来的研究表明:茂金属催化剂具有一些传统催化剂无法比拟的优点,主要包括:

- (1) 高催化活性,其催化活性是传统的 Ziegler-Natta 催化剂的 10~100 倍;
- (2) 对聚烯烃结构具有可调节性。从分子剪裁的角度可以合成特殊立构规整性和高等规度的聚烯烃;

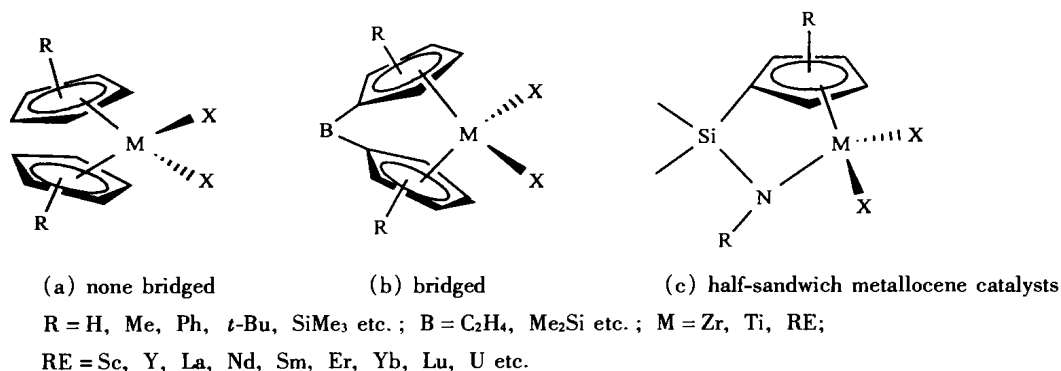


图 1 茂金属烯烃聚合催化剂代表性实例

Fig. 1 Typical examples of metallocene catalysts for olefin polymerization

(3) 可催化特殊功能的烯烃聚合, 如茂金属聚烯烃弹性体、嵌段共聚物等;

(4) 聚合产物的分子量分布窄, 聚合物化学组成均匀。

然而, 均相茂金属催化剂也存在某些不足之处:

(1) 不适于现在通用的气相和淤浆聚合工艺;

(2) 要想达到足够的聚合活性需用大量的价格昂贵的助催化剂 MAO;

(3) 有相当多的均相茂金属催化剂不适于高温聚合, 催化剂活性随温度升高而显著降低, 产物分子量也随之降低;

(4) 茂金属催化剂目前还无法很好地控制聚合产物的形态。

### 3 后过渡金属烯烃聚合催化剂

后过渡金属烯烃聚合催化剂是指以镍(II)、钯(II)、铁(II)、钴(II)、钌(II)等后过渡金属原子为活性中心的一类金属配合物烯烃聚合催化剂。虽然传统的 Ziegler-Natta 催化剂推动了烯烃聚合的产业化革命, 茂金属烯烃催化剂在过去的 20 年里也得到了极大的发展, 然而这两类催化剂催化烯烃聚合时有一定的局限性。Ziegler-Natta 催化剂催化  $\alpha$ -烯烃聚合的定向性不好; 茂金属催化剂的活性中心由于易被极性官能团作用而失活, 无法催化烯烃与极性单体共聚等。寻求更有效的能控制聚合体性质的催化剂, 尤其是发展新型单组分、高活性、高选择性、对各类功能团有很好的容忍性的烯烃聚合催化剂一直是各国科学家致力研究的挑战性课题。

20 世纪 90 年代初以来, 烯烃聚合催化剂经历了一次新的革命。1995 年 Brookhart<sup>[21]</sup>等发现具有平面结构的镍、钯-双亚胺体系(如图 2)能聚合乙烯产生高分子量聚合物。当采用 MAO 作助催化剂时, 催化乙烯聚合的活性达  $1.1 \times 10^7 \text{ g PE} \cdot (\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 其催化活性可以与茂金属催化剂相媲美。影响双亚胺类镍系催化剂催化烯烃聚合产物的分子量与规整度的因素主要有: 反应温度、压力及配体的构型等。其中取代基 R 必须是大体积的芳香基团。双亚胺上大体积的取代基对配合物轴向有很好的屏蔽作用, 可以抑制限制链增长的副反应的发生(如  $\beta$  消去,  $\text{CH}_3$  取代等), 具有较高的反应活性, 可以得到较高分子量的产物。同时通过控制反应条件与选择不同取代基的配体实现从高线性, 高分子量 ( $M_w \approx$

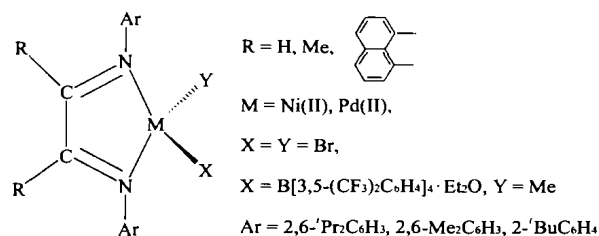


图 2 双亚胺类镍、钯后过渡金属烯烃聚合催化剂

Fig. 2 Nickel/palladium-diimine later-transition metal catalysts for olefin polymerization

30 000 ~ 1 000 000) 到中等支链化烯烃聚合物甚至齐聚物的调控<sup>[21]</sup>。

2000 年, Grubbs 等在 Science 上报道了一种新型以水杨醛席夫碱为配体的镍系烯烃催化剂<sup>[22]</sup>。它在室温及中等压力下, 甚至不需要任何助催化剂就可以催化乙烯聚合成高分子量、低支链化的聚合物; 其催化活性达  $3.7 \times 10^5 \text{ g PE} \cdot (\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。镍系烯烃催化剂近年来振奋人心的研究成果和其戏剧性的发展历程被 Harvard 大学的 E. N. Jacobsen 教授称为“镍的轮回(Nickel Comes Full Cycle)”<sup>[23]</sup>。

我们研究组首先制备出含有烯烃基团的中性镍催化剂(如图 3)<sup>[24]</sup>, 根据催化剂中取代基的大小、极性以及烯烃基团链的长度、其催化活性、聚合产物分子量大小不同, 提出“自固载化”催化反应机理, 即催化剂中的烯烃基团参与到乙烯聚合的过程中, 使得均相中性镍催化剂在催化乙烯过程中自固载, 形成非均相的催化剂, 这样, 可以有效地分散催化活性中心, 使得这类催化剂的催化活性大大提高, 并且改善聚合产物的形态。

Gibson 和 Brookhart 在发展了镍系催化剂的“双亚胺”研究策略的基础上, 成功地得到了 Fe 系双亚胺吡啶化合物的催化体系(见图 5)<sup>[25]</sup>。研究表明:

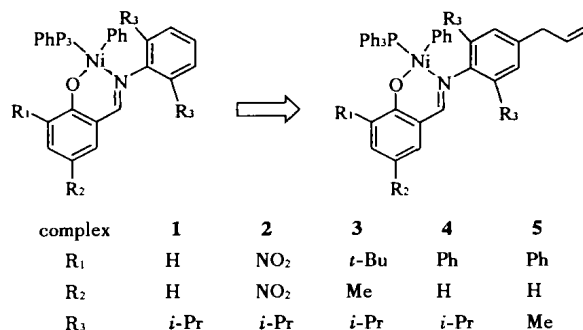


图 3 中性镍催化剂

Fig. 3 Neutral Ni catalysts

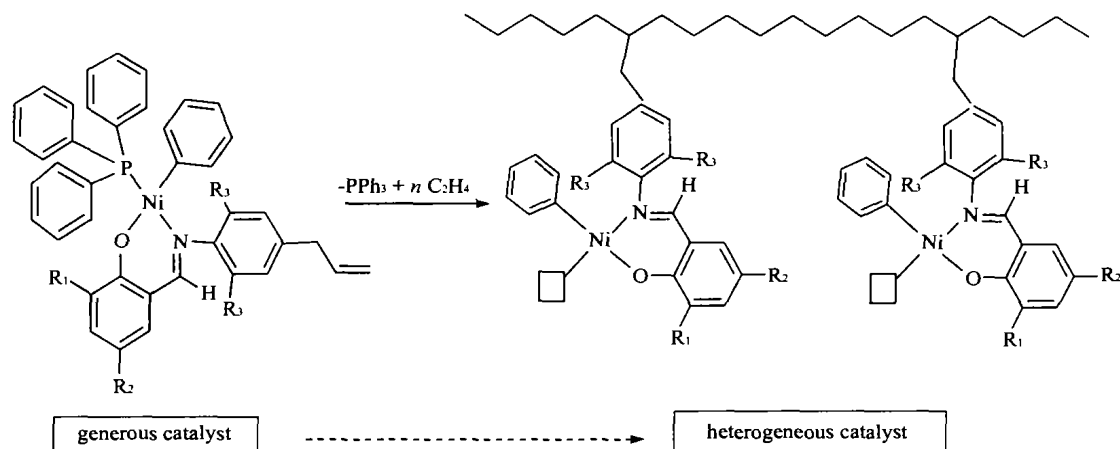


图 4 中性镍催化剂催化乙烯聚合“自固载化”催化反应机理

Fig. 4 Proposed mechanism for the “self-immobilization” of a homogenous neutral nickel (II) complex

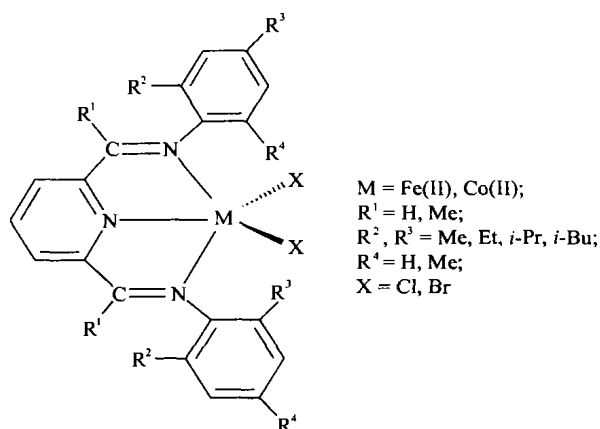


图 5 双亚胺吡啶 Fe 系烯烃聚合催化剂

Fig. 5 Iron based diimine-pyridine catalysts for olefin polymerization

Ni-双亚胺化合物的 Fe 的衍生物对烯烃聚合并没有催化活性。从电子与立体结构分析, 原因在于: Ni- $d^8$ -体系倾向于形成平面四边形的配位结构, 而 Fe- $d^6$ -体系则倾向于形成四面体的配位结构, 很可能这种四面体配位环境不利于烯烃的插入, 因此聚合反应无法进行。Gibson 和 Brookhart 通过合理的设计在配体结构中引入另一个给电子原子 (吡啶环的氮原子), 得到具有三角双锥的配位结构的铁系催化剂, 其催化活性可达  $2 \times 10^8 \text{ g PE} \cdot (\text{mol Fe})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 聚乙烯分子量可达 61 100。

后过渡金属催化剂除了具有茂金属催化剂的特征, 如单活性中心, 所得聚合物分子量分布窄等特点以外, 还有许多自己独特的性质:

(1) 实现  $\alpha$ -烯烃的活性聚合 (Living Polymer-

ization)

所谓活性聚合是指烯烃聚合过程中不发生链转移和链终止反应的聚合反应。聚合活性中心不随单体的耗尽而失活, 聚合物的分子量与聚合时间呈线性增长关系。这种活性聚合技术能调控聚合物分子量, 合成具有窄分子量分布、具有功能团端基远超过预聚物及大分子单体以及具有限定结构的嵌段共聚物、星型或梳型聚合物<sup>[26]</sup>。

(2) 合成具有高支链化、低密度烯烃均聚物

(3) 催化烯烃与极性单体的共聚

(4) 在分子水平上实现聚合物的定向合成

后过渡金属催化剂的发现是对聚合催化的又一次重要革新。它开辟了一个完全崭新的催化领域, 将成为继茂金属催化剂后又一研究开发热点。然而这种催化剂目前尚处于早期开发阶段, 还停留在实验规模, 需要进行大量的基础与应用研究。

## 4 均相催化剂的固载化研究

均相催化剂虽然具有单活性中心和高催化活性, 然而在实际应用时却还有许多问题尚待解决。例如, 使用均相催化剂一般容易粘釜, 不能用于淤浆和气相法生产工艺; 需要大量的 MAO 才能使催化活性达到最高; 聚合物形态难以控制等。解决这些问题的重要途径之一就是均相催化剂固载化。

烯烃聚合催化剂的固载化始于 Phillips 公司 20 世纪 50 年代末以硅胶为载体的铬系催化剂。目前采用的固载方法有: 无机类载体如  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  等; 有机类载体如环糊精、聚苯乙烯、聚硅氧烷取代

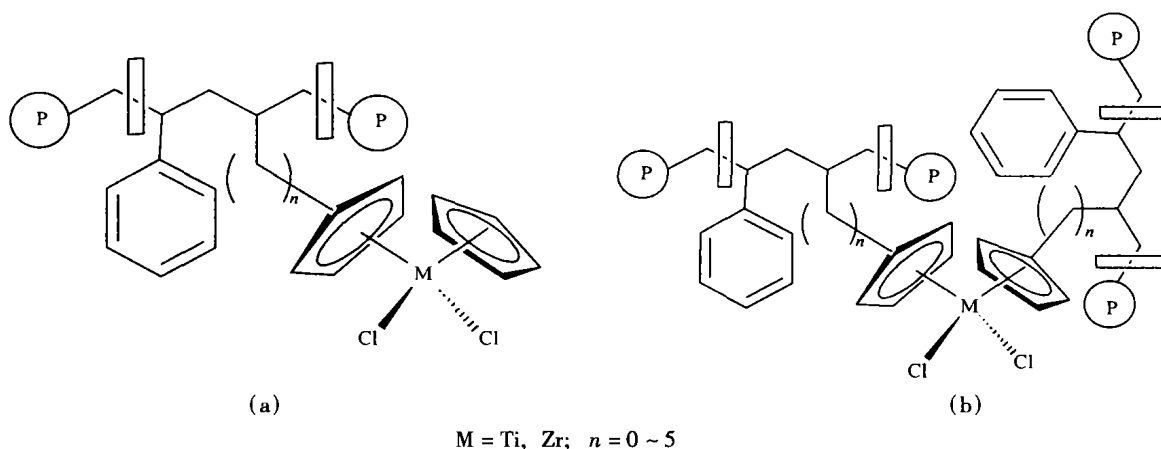


图6 高分子化茂金属催化剂

Fig. 6 Polymerized metallocene catalysts for olefin polymerization

物等以及分子筛、介孔材料和高分子化固载等<sup>[27]</sup>。将各类均相催化剂固载化已成为烯烃聚合催化剂研究的重要方向之一。

将均相催化剂固载化可以从多方面改善催化剂的催化性能:

(1) 提高催化剂的比表面积, 从而增加催化剂有效活性中心的数目, 提高活性组分的催化效率。

(2) 在一定程度上可以适当的降低催化剂的初始活性, 大大减少聚合过程的结块和爆聚现象。

(3) 改善聚合物的形态, 提高聚合物的表现密度。由于聚合反应过程中的模板效应, 聚合物的形态大都依赖于催化剂的形态, 利用这一特点还可以通过调整载体的形态来实现聚合物形态的调控; 提高聚合物的立体规整性。

(4) 可以大幅度降低催化剂用量, 降低生产成本, 提高聚烯烃产品的附加值。

(5) 可以满足更多的聚合工艺, 如气相聚合、淤浆聚合等。

(6) 可以减少  $\beta$ -H 消去反应的发生, 获得高分子量、高熔点、耐老化的聚合物。

(7) 由于载体可以抑制或减慢双分子失活反应的发生, 因此可以在一定程度上增加活性中心的稳定性。

(8) 通过设计合理的负载条件, 选择合适的载体, 可以得到某些特殊性能的材料。

1999年, Aida等报道了采用中孔材料 MCM-41 为载体的茂金属催化剂<sup>[28]</sup>, 可以得到聚乙烯纳米纤维, 这种线性聚乙烯结晶型纳米纤维具有超高分子量,  $M_w = 6\,200\,000$ , 纤维的直径为 30 ~ 50nm。

采用含烯烃基团的茂金属催化剂或后过渡金属“茂后”催化剂, 在自由基引发下, 与苯乙烯聚合, 形成高分子化的非均相催化剂(如图6所示)<sup>[29]</sup>。这类高分子化非均相烯烃聚合催化剂, 由于催化剂与聚苯乙烯通过 C-C  $\sigma$  键相联, 所以这类催化剂在催化乙烯、丙烯聚合时保持均相催化剂的高催化活性, 分子量可控, 而且聚合产物中不含有无机灰分。

## 5 结语与展望

综上所述, 有机金属烯烃聚合催化剂是近年来配位催化的研究热点。大量的基础研究和应用研究正在不断深入进行, 催化活性中心的本质和催化机理逐渐得到阐明。毋庸置疑, 随着人们对催化剂结构与聚合物微观结构及性能的构效关系的认识不断加深, 有机金属烯烃聚合催化剂的研究, 无论在催化剂的分子设计, 还是聚烯烃材料的结构性能, 以及高分子设计与产业化进程中都将起到重要的作用。对有机金属化学、配位化学、高分子化学、高分子物理、材料科学等学科的发展和交叉渗透也将起着至关重要的作用。今后烯烃聚合催化剂的研制与生产的重点与方向在于:

(1) 新型茂金属和后过渡金属催化剂的开发与研制。加深对电子和立体结构对催化活性、催化产物结构的影响及构效关系等的认识, 进一步开发得到具有双峰分布的窄分子量聚乙烯、聚丙烯及共聚体; 具有等规、间规立构的聚丙烯、聚苯乙烯; 具有高催化活性的环烯烃共聚物、光学活性齐聚物、聚合物薄膜、纤维、弹性体等。

(2) 深入催化机理与催化模型的理论研究; 建

立预测模型, 结合组合化学、高分子化学、高分子物理等学科的知识, 有的放矢地在分子层次上实现新催化剂的设计、筛选、开发与应用。

(3) 加大均相催化剂的固载化研究的力度, 开发新型、高活性、可用于工业化生产的催化剂。通过采用固载化、高分子化等策略使均相催化剂有效地分散以适用于工业化生产; 减少助催化剂用量, 降低生产成本。

(4) 突破现有专利的限制, 开发全新结构的新型催化剂和生产工艺等具有自主知识产权的催化体系。

### 参 考 文 献

- [1] Kaminsky W. *Catalysis Today*, **2000**, **62**, 23.
- [2] (a) Ittel S. D., Johnson L. K., Brookhart M. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**, 1169;  
(b) Baird M. C. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**, 1471.
- [3] (a) Britovsek G. T. P., Gibson V. C., Wass D. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1999**, **38**, 428;  
(b) Gibson V. C., Spitzmesser S. K. *Chem. Rev.*, **2003**, **103**, 283.
- [4] Hlatky G. G. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **181**, 243.
- [5] Chum P. S., Kruper W. J., Guest M. J. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**, 1759.
- [6] Ziegler K., Holzkamp E., Martin H., Breil H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1955**, **67**, 541.
- [7] Natta G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1956**, **68**, 393.
- [8] Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H. J., Woldt R. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1980**, **19**, 390.
- [9] (a) Karl J., Erker J. K. G., Frohlich R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 11165.  
(b) ZHANG Pu-Yu (张普玉), WANG Li (王立), FENG Lin-Xian (封麟先) *Huaxue Jinzhan (Prog. in Chem.)*, **2001**, **13**, 108.
- [10] Wild F. R. W. P., Zsolnai L., Huttner G., Brintzinger H. H. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, **232**, 233.
- [11] Ewen J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**, 6355.
- [12] (a) Kaminsky W., Kulper K., Brintzinger H. H., Wild F. R. W. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1985**, **24**, 507;  
(b) Mise T., Miya S., Yamazaki H. *Chem. Lett.*, **1989**, 1853;  
(c) Schneider N., Huttenlocher M. E., Stehling U., Kirsten R., Schaper F., Brintzinger H. H. *Organometallics*, **1997**, **16**, 3413;  
(d) Steinhorst A., Erker G., Grehl M., Frohlich R. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, **42**, 191.
- [13] Sinn H., Kaminsky W. *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, **18**, 99.
- [14] (a) Ewen J. A., Jones R. L., Razari A., Ferrara J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**, 6255;  
(b) Herzog T. A., Zubric D. L., Bercaw J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 11988.
- [15] (a) Chien J. C. W., Llinas G. H., Rausch M. D., Lin G. Y., Winter H. H., Atwood J. L., Bott S. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 8569;  
(b) Coates G. W., Waymouth R. M. *Science*, **1995**, **267**, 217.  
(c) Bruce M. D., Coates G. W., Hauptman E., Waymouth R. M., Ziller J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 11174.
- [16] (a) Ishihara N., Kuromoto M., Uoi M. *Macromolecules*, **1988**, **21**, 3356;  
(b) Ready T. E., Chien J. C. W., Rausch M. D. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, **519**, 21;  
(c) Kim Y., Koo B. H., Do Y. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, **527**, 155.  
(d) Yamamoto H. *EP 379 128*, **1990**, [Chem. Abstr., **1990**, **113**, 173005];  
(e) Isabayashi H. *EP 584 646*, **1993**, [Chem. Abstr., **1994**, **121**, 58272].
- [17] Goates G. W., Waymouth R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 6270.
- [18] (a) Yasuda H., Yamanoto H., Yokota K., Miyaka S., Nakamura A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 4908;  
(b) Yasuda H., Yamanoto H. *Macromolecules*, **1993**, **26**, 7134;  
(c) Giardello M. A., Yamanoto Y., Brard L., Marks T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 3276;  
(d) Mukaiyama M., Hayakawa M., Oouchi K., Mitani M., Yamada T. *Chem. Lett.*, **1995**, 737;  
(e) Patten T. E., Novak B. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 1906.
- [19] (a) Kaminsky W. J. *Polym. Sci. A., Polym. Chem.*, **1985**, **23**, 2151.  
(b) Chien J. C. W. *Polym. Sci. A., Polym. Chem.*, **1991**, **29**, 1583.
- [20] Kaminsky W., Ahlers A., Moller-Linderhof N. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1989**, **28**, 1216.
- [21] Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 6414.
- [22] Younkin T. R., Connor E. F., Henderson J. I., Friedrich S. K., Grubbs R. A., Bansleben D. A. *Science*, **2000**, **287**,

- 460.
- [23] Jacobsen E. N., Breinbauer R. *Science*, **2000**, **287**, 437.
- [24] (a) Zhang D., Jin G. X., Hu N. H. *Chem. Commun.*, **2002**, 574;  
 (b) Zhang D., Jin G. X. *Euro. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1570;  
 (c) Zhang D., Jin G. X. *Organometallics*, **2003**, in web.
- [25] (a) 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.  
 (b) Britovsek G. J. P., 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**, 6479;  
 (c) Small B. L., Brookhart M., Bennett A. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 4049;  
 (d) Small B. L., Brookhart M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 7143.
- [26] JIN Guo-Xin(金国新), LIU Yu(刘宇) *In Metallocene Catalysts and Olefin Polymer*(茂金属催化剂及其烯烃聚合物), Eds.: Huang B. T., Cheng W., Beijing: Chemical Industrial Press, **2000**, p161.
- [27] (a) Tajima K., Adia T. *Chem. Commun.*, **2000**, 2399;  
 (b) Maschmeyer T., Rey F., Sankar G., Thomas J. M. *Nature*, **1995**, **378**, 159;  
 (c) Panchenko V. N., Zakharov V. A., Paukshtis E. A. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **1998**, **135**, 115;  
 (d) Alt H. G., Scherl P., Koppl A. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, **568**, 263;  
 (e) Michelotti M., Arribas G., Bronco S., Altomarea A. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2000**, **152**, 167.
- [28] Kageyama K., Tamazawa J. I., Aida T. *Science*, **1999**, **285**, 2133.
- [29] (a) Jin G. X., Zhou G. Y., Liu Y. CN 98125651.1, **1998**, (in Chinese);  
 (b) Zhu H. B., Jin G. X. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, **655**, 167;  
 (c) Yu X. Y., Jin G. X., Hu N. H., Weng L. H. *Organometallics*, **2002**, **21**, 5540;  
 (d) Liu C. K., Jin G. X. *New J. Chem.*, **2002**, 1485.

## Organometallic Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization

SHEN Hao-Yu WANG Xin JIN Guo-Xin\*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200443)

Organometallic catalysts play an important role in the polymerization of olefins. These catalysts have high catalytic activity with molecular tailoring properties. They are able to tailor the microstructure of the polymer chain by changing functional groups and coordination atoms of ligands, or by alternating electronic and stereoscopic environments of coordination center in catalysts. Molecular design and assembly of catalysts can be achieved at molecular level. New types of polymers with novel structures, morphology, properties and functions can be obtained. Herein, we reviewed the discovery, development, the polymerization characteristics and the most significant recent studies of organometallic catalysts for olefin polymerization.

**Keywords:** olefin polymerization catalysts    metallocene catalysts    late-transition metal catalysts  
 ethylene polymerization    molecular tailoring