

不同配体的稀土金属配合物在烯烃聚合领域的研究进展

汪阳^{a,b} 阎敬灵^{*,a}

(^a中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201)

(^b宁波惠之星新材料科技股份有限公司 宁波 315000)

摘要 催化剂在推动聚烯烃工业发展中有着举足轻重的作用, 其中金属催化剂的设计与合成更是金属有机催化化学的关键。稀土金属具有独特的轨道结构、反应活性和配位准则, 因此稀土金属配合物通过在金属中心周围引入空间位阻, 在聚烯烃材料制备中表现出独特优势。其中配体是决定稀土金属配合物的结构、化学活性及稳定性等方面的关键因素。本综述介绍了茂基配体(烷基取代、芳基取代、茚和茚配体)和非茂基配体(大环四齿配体、三齿配体、双齿配体和单齿配体)的稀土金属配合物的发展及其在聚烯烃制备中的应用。这项工作旨在促进稀土金属催化剂在聚烯烃催化和金属有机催化领域的研究, 为高端化、差异化聚烯烃聚合催化剂的制备提供新的设计思路和研究方法。

关键词 稀土金属配合物; 聚烯烃; 茂基配体; 非茂基配体

Progress in Rare-earth Metal Complexes with Different Ligands in Olefin Polymerization

Wang, Yang^{a,b} Yan, Jingling^{*,a}

(^a Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

(^b Ningbo Hughstar Advanced Materials Technologies Co., Ltd., Ningbo 315000)

Abstract Catalysts play a pivotal role in promoting the development of polyolefin industry, especially, the design and synthesis of metal-catalysts is the key to the metal-organic chemistry. Surprisingly, rare-earth metal harness the unique orbital structure, reactivity and coordination criteria, so rare-earth metal complexes have been one of the efficient catalysts and show the special advantages in the preparation of polyolefin materials by introducing steric hindrance around the metal center, notably, their structure, chemical activity and stability are determined by ligands. The development of rare-earth metal catalysts with cyclopentadienyl ligands (alkyl-substituted, aryl-substituted, indenyl and fluorenyl ligands) and non-cyclopentadienyl ligands (macrocyclic tetradentate, tridentate, didentate, monodentate ligands), and their applications in the preparation of polyolefins are described in this review. This work aims to promote the research of rare-earth metal catalysts in the field of polyolefin synthesis and metal-organic catalysis, as well provide new design ideas and research methods for the synthesis of high-quality and functionalized polyolefin catalysts.

Keywords rare-earth organometallic complex; polyolefin; cyclopentadienyl ligand; non-cyclopentadienyl ligand

1 引言

聚烯烃材料具有相对密度小、机械强度高、绝缘性好、耐腐蚀等优势, 被广泛应用于农业、医药、汽车、涂料、纺织品等经济支柱产业。到目前为止, 全球聚烯烃消费量已突破近 2 亿吨, 占塑料总消费量的 71%。随着经济迅猛发展, 我国已成为世界最大的生产国和消费国, 仅 2021 年聚烯烃的产量就达到 8590 万吨。其中, 高端化、差异化聚烯烃产品, 例如茂金属聚乙烯、茂金属聚丙烯等高端牌号以及聚丁烯-1 等特种聚烯烃在我国消费量高达 1138 万吨, 但是自给率却只有 38%, 这主要是因为聚烯烃材料主要由反应活性非常低的非极性 C—C 键组成, 因此实现高性能催化剂的突破是促进聚烯烃产业发展的关键, 这也纳入我国“十四·五”聚烯

烃行业发展新阶段的重要指标。

稀土金属有机化学是金属有机化学的一个重要领域, 而且稀土元素具有与其他主族和副族元素不同的化学性质。首先, 稀土元素原子(包括钪和钇)配位化合时失去的通常是最外层 2 个 s 轨道电子以及次外层 d 电子或者 4f 电子($4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$), 受到的屏蔽作用较大, 不易发生像 d 区过渡金属元素化合物中的氧化加成和还原消除反应; 其次, 稀土金属配位成键时表现为离子性, 具有很好的反应活性, 且离子半径较大, 其配位不遵循在 d 区过渡金属元素化合物中普遍适用的 18 电子规则, 一般具有较高的配位数(6~12), 远高于一般的主族元素。因而, 研究人员一般通过设计金属原子与配体间的电子效应与空间位阻效应来控制稀土金属配合物的结构、化学稳定性、反应及催化活性。近些年来, 研究学者开发

* E-mail: jyan@nimte.ac.cn

Received January 8, 2023; published February 1, 2023.

出了高烯烃催化活性、高耐受性、高立构选择性的稀土金属催化剂, 最特别的是通过调节配体种类及结构和稀土金属可有效调控聚合活性和立构选择性, 打开了稀土金属催化剂在有机催化和新材料制备等领域的新局面。

1954 年 Wilkinson 等^[1]第一次合成了三茂(环戊二烯)稀土金属有机配合物, 证明了稀土金属有机配合物的存在。随后各式各样的稀土金属有机配合物不断出现, 这些稀土金属配合物从配体的角度来分, 大致可以分为茂基稀土配合物以及非茂基稀土配合物。茂基(Cp)及其衍生物具有多电子、大位阻和多配位点等特点, 较早运用于稀土金属配合物的研究, 目前已经成为稀土金属有机化学研究中较为系统的分支, 可分为四种类型: 烷基取代的茂基配体、芳基取代的茂基配体、茚(Ind)和芴(Flu)配体。这些相关的稀土金属配合物不仅表现出有趣的化学结构和独特的反应性, 而且还在烯烃的聚合反应中表现出多种催化活性和特定的选择性。近些年来, 随着稀土金属配合物的发展需要, 稀土金属化学家逐渐将注意力从茂基配体的修饰转移到非茂基配体的设计。与茂基配体单一的结构相比, 非茂基类配体种类繁多, 包括烷基、芳基和烯丙基在内的多种碳配体, 以及亚胺、吡咯和卟啉等含氮配体和各种含氧、磷、硫等杂原子的配体, 并且非茂基配体具有电子效应、空间位阻更易于调节的优点。非茂基配体根据配体种类可分为: 大环四齿配体、三齿配体、双齿配体和单齿配体。下面重点介绍不同配体的稀土金属催化剂发展及其在聚烯烃制备中的应用。

2 茂基稀土金属催化剂

茂基稀土金属催化剂是指稀土金属元素和至少 1 个环戊二烯或其衍生物配位组成的一类有机金属配合物。

2.1 烷基取代茂基稀土金属催化剂

20 世纪八九十年代, Evans 等^[2]引入五甲基环戊二烯基配体, 成功地合成了 Cp^*_2Sm 和 $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, **1**, 图 1)。随后通过 Cp^*_2Sm 与环辛四烯反应得到了 Cp^*_3Sm ^[3] (**2**, 图 1), 大配体的空间位阻增加了与中心稀土金属间的距离, 削弱了二者的成键作用, 因而该配合物具有很强的还原性, 能与小分子化合物反应, 如 N_2 、 H_2 、 CO_2 、 CO 、 P_4 和含有 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 不饱和键的化合物, 并且能够单组分引发乙烯聚合。

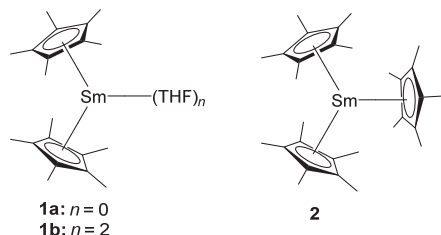


图 1 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_n$ 和 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}$ 配合物的结构

Figure 1 The structures of the complexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_n$ and $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}$

Okuda 等^[4]首次通过烷烃消除反应合成了单茂双烷基钇配合物 $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5\text{SiMe}_3$) (**3a**, 图 2)。该配合物独特的构型显示其中心金属离子的空间大部分是开放的, 且空间位阻及配位饱和度均小于三茂、双茂稀土配合物, 因此该配合物有高的反应活性, 但稳定性较差、容易发生歧化反应。配合物 **3a** 在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (即远低于分解温度) 条件下, 能够单组分引发丙烯酸叔丁酯聚合, 以高收率得到无规聚丙烯酸叔丁酯 ($M_n = 68000$, $\text{PDI} = 1.62$), 在同等条件下也能够引发丙烯腈聚合并得到相应的无规聚合物。

Hou 等^[5]通过同样的方法, 合成了单茂双烷基钪配合物 $\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (**4a**, 图 2), 发现在有机硼盐 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (NB) 的作用下, 配合物 **4a** 能够高活性 ($1.36 \times 10^4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 地催化苯乙烯的间规选择性聚合 ($\text{rrrr} > 99\%$) 和乙烯与苯乙烯的共聚。后续研究发现该催化体系, 可以催化各种烯烃, 以及官能化的苯乙烯、 α -烯烃和 α,ω -二烯的聚合和共聚, 进而得到一系列嵌段、多嵌段和交替共聚物。最近他们还报道了使用半夹心型单茂基钪和钇配合物 (**4b**, **4c**, 图 2)^[6] 催化苯甲醚取代的丙烯与苯乙烯的交替共聚, 所得共聚物不仅具有严格的交替结构还具有高的间规度 ($\text{rrrr} > 99\%$), 首次实现了极性单体与非极性烯烃的立体选择性交替共聚。此外单茂双烷基稀土配合物在高压 H_2 下可发生氢化反应, 生成结构新颖的多核氢化物, 如四核氢化物 $[(\text{Cp}^*)\text{Ln}(\mu\text{-H})_2]_4(\text{THF})$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}$, **5**, 图 2), 能够与不饱和和小分子反应, 生成相应的多核稀土金属配合物。

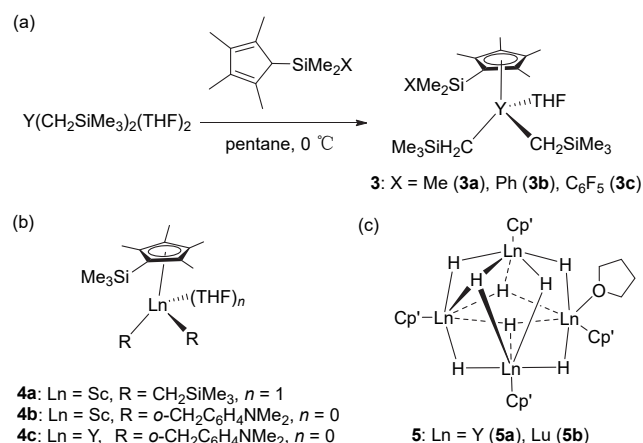


图 2 (a) 烷烃消除反应合成单茂双烷基钇配合物的路线图. (b) 单茂双烷基钪配合物结构. (c) 单茂钪、钇相应氢化物结构

Figure 2 (a) The route of alkane elimination reaction for the synthesis of mono-metallocene bis-alkyl yttrium complexes. (b) The structures of mono-metallocene bis-alkyl scandium complexes. (c) The structures of mono-metallocene corresponding hydrides of yttrium and lutetium

1994 年 Bercaw 等^[7]首次将杂原子引入烷基取代的四甲基环戊二烯配体, 该杂化配体是 8 电子给体, 与中心钪离子以 $\eta^5:\eta^1$ 方式配位, 二齿配位的方式稳定了中心钪原子的电子云, 而且由于短桥基团的存在, 配体的位置发生偏移, 催化剂活性中心从空间构型上只能向一

个方向打开,从而限制了稀土金属原子以 Cp 环中心为轴的转动,形成了限制几何构型(Constrained Geometry Configuration, CGC)半三明治结构的茂钪配合物 (**6**, 图 3). Okuda 等^[8]随后报道了 CGC 型的钇配合物 $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{YCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})]$ (**7**, 图 3)引发己内酯开环聚合(ROP). Hou 等^[9]利用 CGC 型的双核双烷基稀土配合物 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\mu\text{-PCy})\text{LnCH}_2\text{SiMe}_3]_2$ (Cy=cyclohexyl, Ln=Y, Lu, **8**, 图 3),在助催化剂 NB 的作用下,首次完成了 3,4-聚异戊二烯的催化反应,且 3,4-选择性达到 100%,等规度 *mmmm* > 99%. 最近 Cui 等^[10]合成了一系列侧端为喹啉基团的环戊二烯配体 CGC 型双烷基钪金属配合物 **L**₉₋₁₁Sc(CH₂SiMe₃)₂ (**9**~**11**, 图 3),这些配合物与 NB 和 Al^{*i*}Bu₃ (TIBA)结合使用,能够高选择性地催化 2,3-二甲基丁二烯(DMB)进行反式-1,4 构型插入聚合,同时也能够高活性地催化 DMB 与乙烯共聚,并且 DMB 的 1,2-选择性聚合在共聚中的摩尔分数达到了 96.6%,这是由于共聚时乙烯单体与金属中心配位,使得活性中心从 Sc- η^3 -烯丙基模式异构化为 Sc- σ -烷基模式.

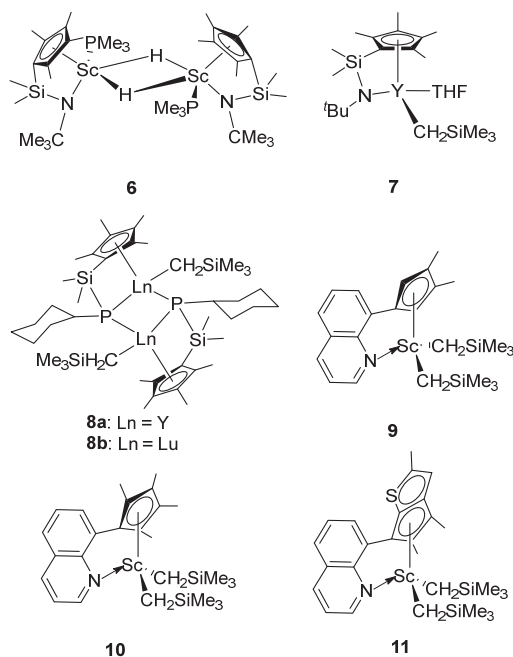


图 3 限制几何构型(CGC)稀土配合物结构

Figure 3 The structures of constrained geometry configuration rare-earth complexes

Cui 等报道了一系列氮、硫杂环取代的环戊二烯基稀土金属配合物 **L**₁₂₋₁₆Sc(CH₂SiMe₃)₂(THF) (**12**~**16**, 图 4),在 NB 和 TIBA 激活后,配合物 **12**~**15**^[11]能够高活性地催化乙烯与双环戊二烯(DCPD)共聚,其中配合物 **15** 的催化活性最高可达 $2.9 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}(\text{Sc})^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$;配合物 **15** 和 **16**^[12]对极性苯乙烯类二烯烃具有极高的化学选择性,选择苯乙烯双键进行聚合,得到无规的聚合物;配合物 **14**^[13]首次实现了丁二烯(BD)与含硫功能化 α -烯烃的双选择性配位共聚,发现硫原子的配位能力的

强弱在共聚物序列分布、组成和选择性上起重要作用.当配位能力较强的 4-甲基基-1-丁烯(MTB)与 BD 共聚时,由于极性基团的配位优先,MTB 消耗完 BD 才能插入到聚合物链中,得到两嵌段共聚物;当配位能力较弱的甲基基-1-丁烯(*p*TTB)与 BD 共聚时,对甲基基团的电子效应和位阻效应削弱了硫的配位能力,在 *p*TTB 存在的情况下 BD 就能插入到聚合物链中,得到 *p*TTB 插入率任意调节、无规序列结构的共聚物.

Li 等^[14]合成了一种氧杂环取代的环戊二烯基配体,进而得到了手性环戊二烯配位的双烷基稀土配合物 **L**₁₇Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF) (**17**, 图 4).配合物 **17a** 与 NB 和 TIBA 结合使用,催化罗勒烯聚合得到间规的顺式-1,4-聚罗勒烯(顺式-1,4-选择性高达 100%, *rrrr* = 100%),而配合物 **17b**, **17c** 与 NB 和 TIBA 结合使用,催化罗勒烯聚合得到的却是等规的反式-1,2-聚罗勒烯(反式-1,2-选择性高达 100%, *mm* = 100%).

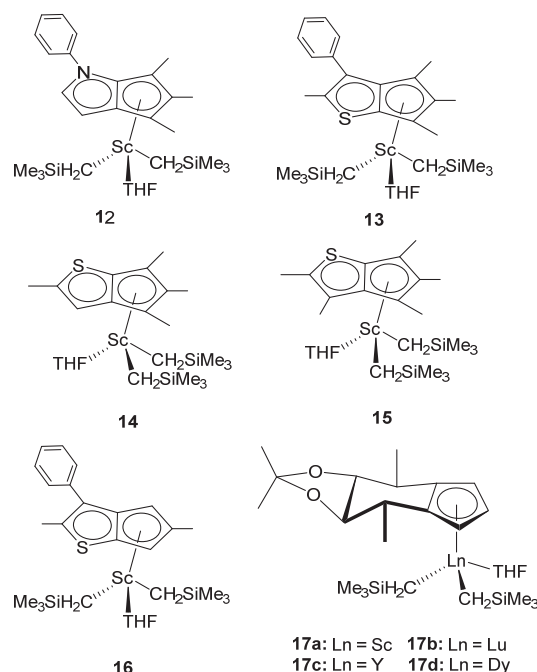


图 4 杂环取代的环戊二烯基稀土配合物结构

Figure 4 The structures of heterocyclic cyclopentadienyl rare-earth complexes

大多数稀土金属催化剂是单核的,迄今为止只报道过少数几例双金属或多核催化剂,而且它们很少表现出明显的双核协同作用. Marks 等^[15]报道在助催化剂 NB 的作用下,单茂双烷基钪配合物 **4a** 与双核桥连茂双烷基钪配合物(**18**, 图 5),能够在不存在氨基掩蔽剂的条件下直接催化乙烯和氨基-烯烃(AO)共聚,催化活性最高可达 $420 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$,并且在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [AO]的条件下, AO 单体的插入率最高可达到 12.5%. 因此,相较于单核催化体系,双核催化剂表现出更好的官能团耐受性,并且长接头长度的 AO 单体插入率要优于单核催化体系.

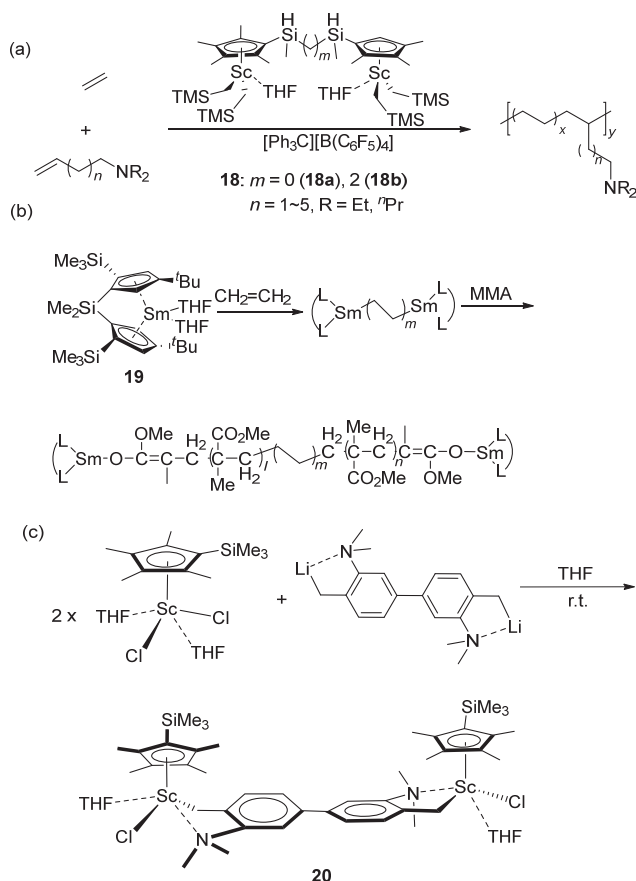


图5 (a) 双核桥连茂钪阳离子配合物体系的催化乙烯+氨基-烯烃共聚. (b) 硅桥连的双环戊二烯基二价钐配合物催化聚合得到三嵌段共聚物. (c) 制备双核半三明治型单氯单烷基的钪金属配合物

Figure 5 (a) Catalytic copolymerization of ethylene + amino-olefin with dinuclear bridged scandium cationic complex system. (b) Catalytic polymerization of silicon-bridged dicyclopentadienyl divalent samarium complex to obtain triblock copolymer. (c) The scandium metal complexes with monochloro-monoalkyl groups of binuclear and half-sandwich type were prepared

2000年 Yasuda 等^[16]报道了硅桥连的双 Cp 二价钐多核配合物 $Me_2Si(C_5H_2-2-Me_3Si-4-tBu)_2Sm(THF)_2$ (**19**, 图 5), 催化非极性单体(乙烯)与极性单体(甲基丙烯酸甲酯(MMA), ϵ -己内酯(CL)和 1,2-碳酸二甲基三亚甲基酯(DTC)的嵌段共聚, 得到一系列以聚乙烯为中嵌段、极性单体聚合片段(聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚 ϵ -己内酯(PCL)、聚 1,2-碳酸二甲基三亚甲基酯(PDTC))为末端嵌段的高断裂应力和高拉伸模量的 ABA 型三嵌段共聚物。

Cheng 等^[17]发现双核半三明治结构的单烷基单氯钪配合物 $[(Cp')Sc(THF)Cl]_2[p-(CH_2C_6H_3(o-NMe_2)-)_2]$ ($Cp'=C_5Me_4SiMe_3$, **20**, 图 5)被 $[(Et_3Si)_2(\mu-H)][B(C_6F_5)_4]$ 选择性攫取 Cl 后生成活性种, 能够催化苯乙烯与己内酯的共聚, 生成 ABA 型的三嵌段共聚物 (PCL-*b*-sPS-*b*-PCL)。首次获得了具有完美的间同聚苯乙烯的中部嵌段和能够调节聚己内酯含量的末端嵌段的 PCL-*b*-sPS-*b*-PCL 三嵌段共聚物, 显示出比两嵌段共

聚物更好的机械性能, 并且随着稀土催化剂和单体范围的增加, 可尝试得到具有明确结构的新型对称三嵌段(或五嵌段)共聚物。

2.2 多芳基取代茂基稀土金属催化剂

与烷基取代茂基(Cp)稀土金属催化剂相比, 五芳基环戊二烯基(Cp^{Ph5})配体具有独特的结构刚性、空间饱和度以及倾斜苯基手性螺旋状排列等特点, 赋予其催化剂配合物确定的结构和几何性质。

2006年, Deacon 等^[18]首次合成了 HCp^{Ph5} 配体, 并进一步合成了稀土金属络合物 $[Yb^{II}(Cp^{Ph5})(C \equiv CPh)(THF)]_2$ (**21**, 图 6), 随后滴加二甘醇二甲醚进行络合, 可得到溶剂分离的离子对 (SSIP) $[Yb^{II}(DIG)_3][Cp^{Ph5}]_2$ (DIG =二甘醇二甲醚) (**22**, 图 6), 然而在芳香族甲苯溶剂中可成功分离出不含溶剂的三明治结构型配合物 $Yb^{II}(Cp^{Ph5})_2$ (**23a**, 图 6), 这两种形态能够在甲苯和四氢呋喃间自由互换, 但是配合物 **22** 的溶解度很差。

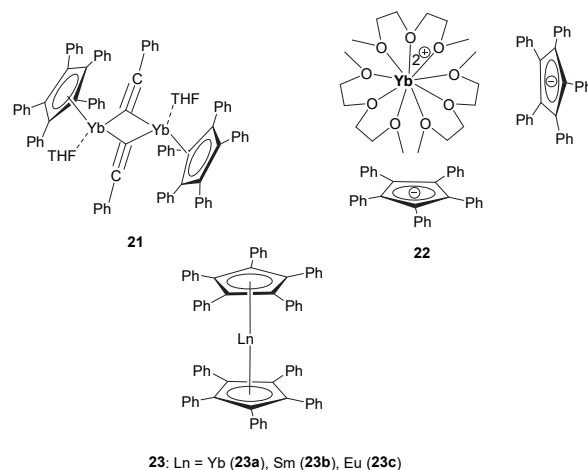


图6 五苯基环戊二烯基(HCp^{Ph5})配体稀土配合物结构

Figure 6 The structures of rare-earth complexes with pentaphenylcyclopentadienyl ligand

Cp^{Ph5} 的空间位阻较大且刚性强的性质会导致络合物难溶于有机溶剂, 影响后续反应活性, 这也是研究学者一直攻克的难题。为了提高 Cp^{Ph5} 稀土配合物的溶解度, Deacon 等^[19-20]发现在 HCp^{Ph5} 配体上减少一个苯环, 即四苯基环戊二烯基(H_2Cp^{Ph4})配体可明显改善溶解性, 他们合成了相应的配合物 $[Ln(Cp^{Ph4H})_2(solvent)]$ ($Ln=Yb, Sm, solvent=THF$; $Ln=Eu, solvent=DME$; **24a~24c**, 图 7), 配位溶剂的存在打开了两个 C_5^{Ph4H} 配体之间的夹角, 相比于具有高度对称性的类似结构的配合物 $[Ln(Cp^{Ph5})_2]$, $[Ln(Cp^{Ph4H})_2(solvent)]$ 的结构具有一定的开放性, 这也是配合物 $[Ln(Cp^{Ph4H})_2(solvent)]$ 在芳族溶剂中的溶解度明显提高的原因之一。另外通过在 Cp 的苯环取代基上引入烷基取代基也可提升稀土金属配合物溶解性。2008年, Harder 等^[21]利用三价稀土络合物 $Ln^{III}(o-CH_2C_6H_4NMe_2)_3$ 和配体 $HCp^{(Ar)^5}$ ($Ar'=4-tBuC_6H_4$), 自发还原生成一种独

特的十芳基二茂二价稀土配合物 $\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cp}^{\text{Ar}^5})_2$ ($\text{Ln}=\text{Yb}$, **25a**; $\text{Ln}=\text{Sm}$, **25b**, 图 7), 证实配合物 **25** 即使在己烷中仍具有很好的溶解度。

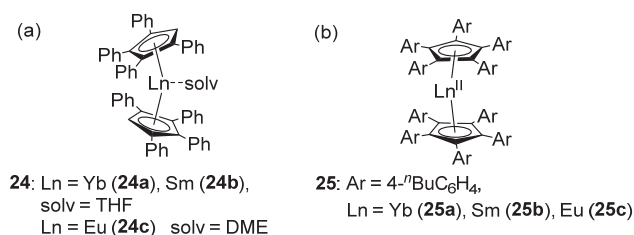


图 7 (a) 四苯基环戊二烯基配体稀土配合物结构. (b) 烷基取代五苯基环戊二烯基配体稀土配合物结构

Figure 7 (a) The structures of rare-earth complexes with tetraphenylcyclopentadienyl ligand. (b) The structures of rare-earth complexes with alkyl substituted pentaphenylcyclopentadienyl ligand

为进一步探究配体空间位阻对配合物催化活性的影响, Cheng 等^[22]合成带有多芳基取代的环戊二烯基配体的稀土金属双烷基配合物(**26**, 图 8), 这些配合物与 NB 和 TIBA 结合使用, 对苯乙烯的聚合反应显示出高活性和高间同选择性($rrrr>99\%$), 配合物催化活性随金属中心附近环戊二烯基配体位阻的增加而降低, 可通过配合物 **26b** 和 **26e** 的“拓扑图空间地图”(topographic steric maps)的比较得到证实. 随后 Cheng 等^[23]使用 HCp^{Ar^5} ($\text{Ar}=3,5\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 合成的单茂双烷基稀土配合物在高压下与 H_2 发生氢化反应, 氢化过程中五芳基环戊二烯基配体上的一个苯环被选择性地还原成单阴离子苯自由基得到深紫色固体金属钪的双核双氢化物 $[(\text{Cp}^{\text{Ar}^5})\text{La}(\mu\text{-H})_2]$ (**27**, 图 8), 同时 $[(\text{Cp}^{\text{Ar}^5})\text{La}(\mu\text{-H})_2]$ 中观察到目前最短的 $\text{La}\cdots\text{La}$ 距离。

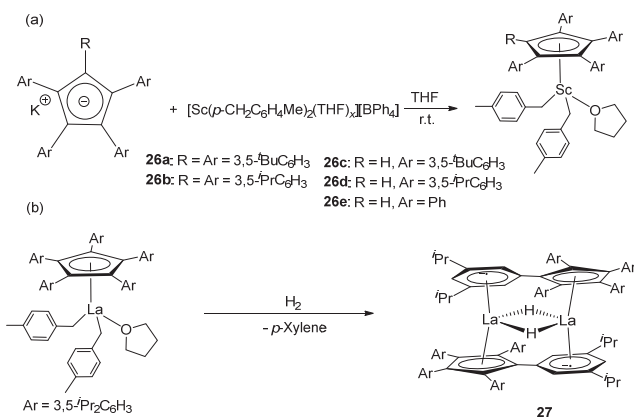


图 8 (a) 多芳基环戊二烯双苯基钪配合物的合成. (b) 金属钪的双三明治结构双核双氢化物的合成

Figure 8 (a) Syntheses of the aryl-substituted cyclopentadiene dibenzyl scandium complexes. (b) Synthesis of the double-sandwich bimetallic lanthanum hydride complex

2.3 茚(Ind)基取代茂基稀土金属催化剂

茚基配体与 Cp 的结构性质十分相近, 茚基稀土金属配合物也受到越来越多的关注. 2008 年 Tardif 等^[24]报道了双茚甲硅烷基酰胺稀土金属配合物 $(2\text{-R-Ind})_2\text{-Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ ($\text{Ln}=\text{Gd}$, $\text{R}=\text{H}$, Me , Ph , **28a~28c**, 图 9; $\text{Ln}=\text{Sc}$, $\text{R}=\text{Me}$, **29**, 图 9). 研究发现配合物 **28** 在 NB 或者 $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 与 TIBA 的作用下, 温和条件下也能够催化丁二烯高顺-1,4-选择性聚合(顺-1,4-选择性 $>98.6\%$), 其中配合物 **28c** 的催化体系具有最高的催化活性和顺-1,4-选择性($>99\%$).

Figure 9 The structures of bisindenyl silylamide ligated rare-earth metal complexes

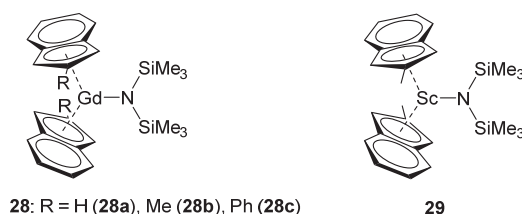


图 9 双茚甲硅烷基酰胺稀土金属配合物结构

Figure 9 The structures of bisindenyl silylamide ligated rare-earth metal complexes

由异丙基等较短的单碳桥连的双茚基稀土金属配合物, 两个茚基的平面夹角增大, 催化剂分子的反应空间明显增大, 更加有利于位阻较大的烯烃单体的配位插入, 因此单碳桥连的双茚基稀土金属配合物在催化位阻更大的烯烃单体立构选择性聚合方面有着更大的优势. 2007 年 Carpentier 等^[25]报道了单碳桥连双茚基丙烯基稀土金属配合物 $[(\text{Ind})_2\text{CMe}_2\text{Ln}(1,3\text{-R}_2\text{-C}_3\text{H}_3)(\text{THF})_n]$ ($\text{Ln}=\text{Y}$, **30a**, **30b**, 图 10; $\text{Ln}=\text{Nd}$, **31a**, **31b**, 图 10), 发现配合物 **30**, **31** 能够单组分催化苯乙烯聚合并得到高等规度的聚苯乙烯($mmmm>99\%$). 特别地, 这些催化剂能够承受高达 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温, 在工业上显现出巨大的应用潜力. 最近 Cui 等^[26]报道了一系列单碳桥连双苯并茚基单烷基稀土金属配合物(**32**, 图 10), 这些配合物首次用作极性苯乙烯(含有氧、硫、硅氢)聚合的中性催

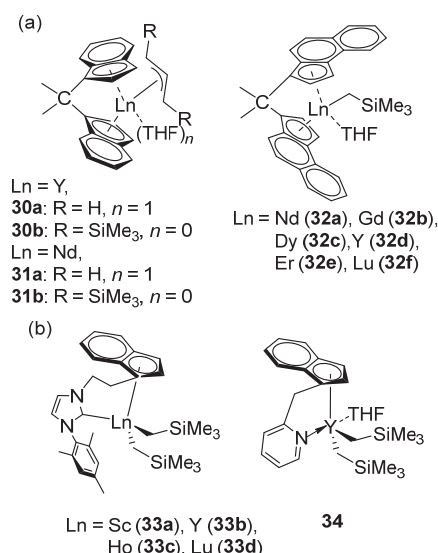


图 10 (a) 碳桥连茚基稀土金属配合物结构. (b) CGC 型茚基稀土金属配合物结构

Figure 10 (a) The structures of carbon-bridged indenyl ligated rare-earth metal complexes. (b) The structures of constrained geometry configuration indenyl ligated rare-earth complexes

化剂。配合物 **32b** 能够高活性地催化单取代或者二甲氧基取代苯乙烯聚合, 得到高等规度的聚合物($mmmm > 99\%$)。同时配合物 **32b** 能够高活性地催化 4-甲氧基苯乙烯、间甲氧基苯乙烯和苯乙烯共聚, 得到梯度或者无规共聚物。这是由于苯并茚配体在活性钪中心周围构成一个适当的庞大配位球, 迫使极性苯乙烯从一个方向配位插入, 削弱了路易斯酸碱与极性基团的相互作用, 避免活性中心失活。

为进一步增加稀土金属离子的配位空间提高体积较大的反应底物的插入率, 研究学者将桥连双茚基配体中的一个茚基改为含氮或氧等杂原子的取代基, 形成了一种 CGC 型配体。2007 年 Cui 等^[27]报道了 *N*-杂环卡宾修饰的茚基双烷基稀土金属配合物 $[(\text{Ind-NHC})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2](\text{Ind-NHC} = \text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-(NCHCCHN)}\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}; \text{Ln} = \text{Sc, Y, Ho, Lu, } \mathbf{33a} \sim \mathbf{33d}$, 图 10), 发现在 NB 与 TIBA 的作用下, 配合物 **33b**~**33d** 温和条件下能够催化异戊二烯较高的 3,4-选择性聚合。而且, 由于这些配合物本身空间位阻较大, 当其中中心金属越小(**33c**(Ho) > **33b**(Y) > **33d**(Lu)), 其相对位阻就越大, 进而催化活性就越低, 因此催化活性高低的顺序为: **33c** > **33b** > **33d**, 但相反, 大的相对位阻会使其 3,4-选择性越高, 即配合物 **33** 的 3,4-选择性顺序为: **33c**(76.1%) < **33b**(89.4%) < **33d**(91.0%)。而配合物 **33a** 则由于中心金属原子半径过小而无催化活性。他们课题组^[28]还合成了另一种 CGC 型茚基稀土金属配合物 $(\text{Ind-CH}_2\text{-Py})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (Py = pyridyl) (**34**, 图 10), 能够在有机硼试剂 NB 与 TIBA 的作用下较低活性地催化苯乙烯聚合, 得到中等间规聚苯乙烯($rrrr = 84\%$)。

Chen 等^[29]报道了通过在茚基上引入三甲基硅基等烷基基团, 从而促进烷烃消除反应, 合成了一系列单茚基双烷基配合物(**35**, 图 11)。在有机硼试剂 NB 的作用下, 配合物 **35** 可以引发苯乙烯聚合, 同时发现由于配体上取代基的不同, 配合物 **35a**~**35h** 与有机硼试剂 NB 会发生攫取配合物 **35** 的烷基或者茚基的两种方式。通过进行烷基攫取生成的阳离子活性种可催化苯乙烯间规聚合, 而进行茚基攫取生成的阳离子活性种会催化苯乙烯无规聚合, 从而导致得到的聚合物中既有间规产物也有无规产物。随后他们^[30]又合成了单茚基稀土金属双烷基配合物(**36**, 图 11), 研究配合物对于氨基烯烃分子内氢化反应发现, 随着中心金属的离子半径增大其催化活性也变大, 同时配合物 **36a**、**36c** 对多种氨基烯烃具有良好的催化活性。最近 Li 等^[31]发现相较于 THF 配位的配合物 **36a**, *N*-杂环卡宾配位的配合物 **37**、**38** (图 11) 在 -30°C 条件下抑制 $\beta\text{-H}$ 消除反应, 实现了丙烯的准活性聚合。配合物 **38** 通过助催化剂 NB 活化后, 在 -30°C 下制备了无规聚丙烯、聚乙烯及其超高分子量多嵌段共聚物($M_n > 10^6 \text{ g/mol}$)。

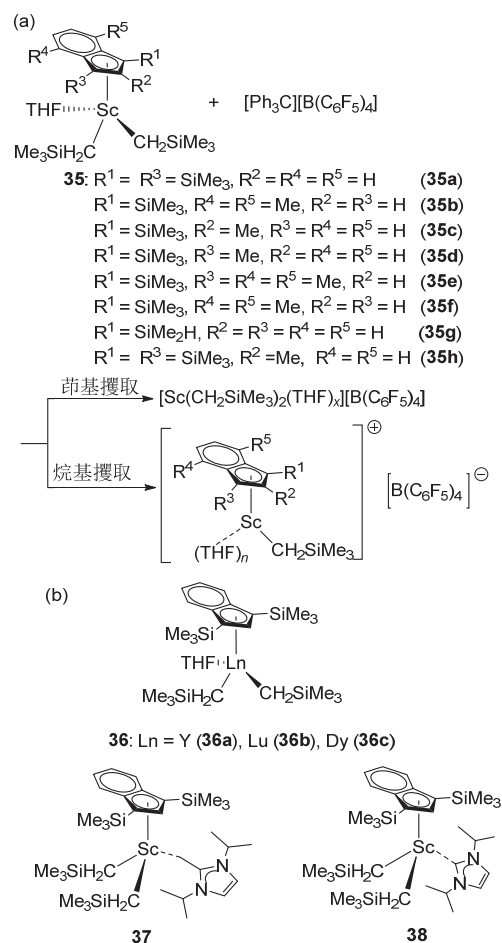


图 11 (a) 茚基双烷基配合物不同的攫取方式。(b) 不同路易斯碱配位的茚基双烷基稀土金属配合物结构

Figure 11 (a) Different interception methods of indenyl ligated dialkyl rare-earth metal complexes. (b) The structures of the indenyl rare-earth metals dialkyl complexes with different Lewis base ligands

2.4 茚(Flu)基取代茂基稀土金属催化剂

与异丙基等单碳桥连的双茚基稀土金属配合物类似, 单碳桥连的茚基稀土金属配合物在催化位阻更大的烯烃单体立构选择性聚合方面也有着很大的优势。Carpentier 等^[32-33]报道了两种单碳桥连茚基烯丙基稀土金属配合物 $[(\text{Flu-CMe}_2\text{-Cp})\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Sm, } \mathbf{39a} \sim \mathbf{39d}$, 图 12) 和 $[(\text{Flu-CMe}_2\text{-(3'-BuCp)-Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, } \mathbf{40a, 40b}$, 图 12)。配合物 **39**、**40** 能够单组分催化苯乙烯聚合得到高度间同立构规整度的聚苯乙烯($rrrr \geq 99\%$)。金属对聚合反应活性起着决定性的作用, 其中以金属钪为中心的配合物 **39c**、**40b** 的活性远远大于其他的稀土配合物。

与单碳桥连的茚基稀土配合物相比, 单硅桥连的茚基稀土配合物既在结构上具有同样较高的立体刚性, 两个五元环所在的平面夹角可进一步增大, 同时又由于硅桥基是弱吸电子基团, 在一定程度上增加茂环或者茚基配体的吸电子能力, 进而会影响催化剂的催化活性, 这是与单碳桥连的茚基稀土配合物不一样的催化特性。

Carpentier 等^[34]报道单硅桥连茚基烯丙基稀土金属配合物(Flu-SiMe₂-Cp)Ln(η^3 -C₃H₅)(THF) (Ln = Y, Nd, **41a**, **41b**, 图 12)只能低活性催化苯乙烯均聚反应. Boisson 等^[35-37]使用相同配体和金属合成的单硅桥连茚基氯化稀土金属配合物(Flu-SiMe₂-Cp)NdCl (**42**, 图 12)与丁基辛基镁(Mg(^{*n*}Bu)(^{*n*}Oct))形成的二元催化体系,能够在高温下催化乙烯与丁二烯的交替共聚,其中丁二烯主要以反式-1,4 构型插入,并且没有凝胶形成,活性在 100~300 kg·mol⁻¹(Nd)⁻¹·h⁻¹之间.

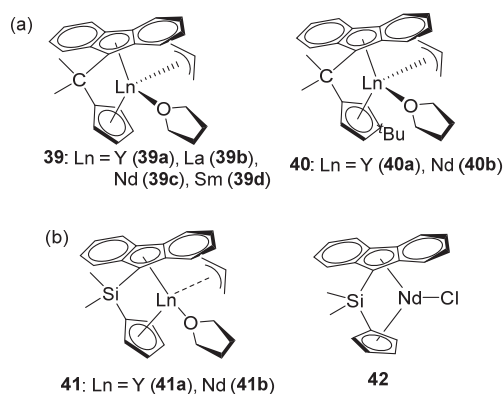


图 12 (a) 碳桥连茚基稀土金属配合物. (b) 硅桥连茚基稀土金属配合物

Figure 12 (a) Carbon-bridged fluorene-based ligated rare-earth metal complexes. (b) Si-bridged fluorene-based rare-earth metal complexes

Cui 等报道了一系列茚基 CGC 型配体,并合成了相应的稀土金属烷基配合物: (Flu-NHC)Ln(CH₂SiMe₃)₂ (Ln = Sc, Y, Ho, Lu, **43a**~**43d**, 图 12)^[38]; (Flu-NHC)-Sc(CH₂SiMe₃)₂ (**44**, 图 13)^[39]; (Flu-CH₂Py)Ln-(CH₂SiMe₃)₂(THF)_n (Ln = Sc, *n* = 0, **45a**; Lu, Tm, Er, Ho, Y, Dy, Tb, Gb, Nd, Pr, *n* = 1, **45b**~**45k**, 图 13)^[40-41]. 与 *N*-杂环卡宾修饰的茚基双烷基稀土金属配合物类似, *N*-杂环卡宾修饰的茚基双烷基稀土金属配合物 **43** 在催化异戊二烯聚合时, **43d** 能够催化其活性聚合且 3,4-选择

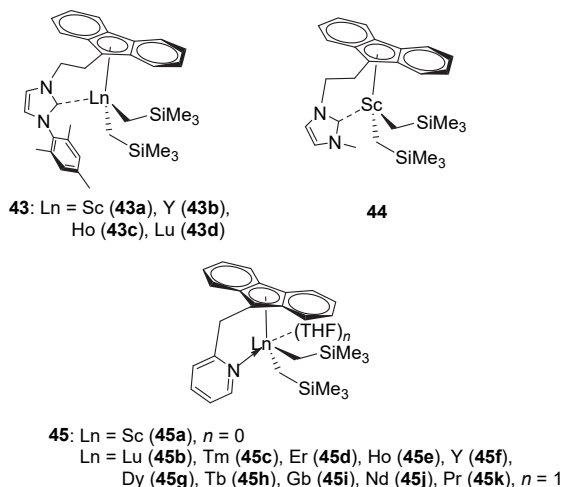


图 13 CGC 型茚基稀土金属配合物

Figure 13 Constrained geometry configuration fluorenyl ligated rare-earth complexes

性最高(>99%),得到的聚合物具有一定的间规立构规整度(*rr* = 50%, *rrrr* = 30%)和较高的玻璃化转变温度(40~49 °C).

随后他们选择位阻较小的甲基取代原来的三甲基苯基得到新的茚基配体,并合成了相应的配合物 **44**,在有机硼试剂 NB 与 TIBA 的作用下,配合物 **44** 在 70 °C 条件下能够近乎理想地催化乙烯与极性苯乙烯的交替共聚,催化活性最高可达 3.62 × 10⁵ g·mol⁻¹(Sc)⁻¹·h⁻¹,而且催化性能可扩展到其他极性苯乙烯,例如间甲氧基苯乙烯、6-甲氧基-2-乙烯基萘、对甲基硫代苯乙烯、二苯基(4-乙烯基苯基)膦和对-(*N,N*-二乙氨基)苯乙烯等,对这些极性苯乙烯都具有十分优良的耐受性.配合物 **45a** 在有机硼试剂 NB 与 TIBA 的作用下也能够催化乙烯-极性苯乙烯共聚^[40],在共聚物中极性单体插入率的范围在 26.4%~50.7%,并且在该聚合体系中转化频率 TOFs 最高为 16.7 × 10³ h⁻¹,明显高于乙烯均聚反应,这体现了极性苯乙烯单体的引入对于聚合的正效应.此外他们还发现配合物 **45f** 在有机硼试剂 NB 与 TIBA 的作用下,与同配体的配合物 **45a** 催化体系一样,能够高活性催化苯乙烯与裸露的极性苯乙烯(邻-/间-/对-甲氧基苯乙烯、对甲基硫代苯乙烯和对甲磺基苯乙烯^[41])等共聚(最高可达 1.26 × 10⁶ g·mol⁻¹(Y)⁻¹·h⁻¹),分子量最高可达 2.46 × 10⁴ g·mol⁻¹,得到具有高间规度且序列分布无规的共聚物,通过投料比也可调控极性单体的插入率(0~100%).

2013 年 Hou 等^[42]报道了烷基取代的茚基双烷基稀土金属配合物(Flu')Sc(CH₂SiMe₃)(THF) (Flu' = C₁₃H₉, **46a**, 图 14), 2,7-'Bu₂C₁₃H₇ (**46b**, 图 14), 9-SiMe₃C₁₃H₈ (**46c**, 图 14), 2,7-'Bu₂-9-SiMe₃C₁₃H₆ (**46d**, 图 14)). 发现在 1 equiv.的助催化剂有机硼试剂 NB 与 TIBA 的作用下,配合物 **46** 能够催化聚合苯乙烯和苯乙烯-乙烯共聚,二者具有相同的间同选择性,但聚合活性很低,当聚合体系中 TIBA 提高到 15 equiv.时,过量的 TIBA 首先会从配合物 **46** 捕获 THF 分子,然后在 1 equiv.的助催化剂 NB 的存在下,生成在金属中心周围具有较小空间位阻且无 THF 的半三明治茚基钪活性阳离子[(Flu')Sc(CH₂SiMe₃)]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻,体系的催化活性显著提高.

与烷基取代的茚基稀土金属配合物一样,茚基稀土金属配合物大多数也是单核的,但最近 Cui 等^[43]报道了茚基亚甲基茚基双核钪配合物(**48**, 图 15)在有机硼试剂 NB 与 TIBA 的作用下,能够催化乙烯聚合制备超高分子量聚乙烯(UHMWPE).相较于具有柔性间隔乙基链接茚基钪配合物(**49**, 图 15)和单核茚基钪配合物(**47**, 图 15),配合物 **48** 具有更高的活性和聚合物具有更高的分子量,这是由于配合物 **48** 中存在双核协同效应,降低乙烯插入金属碳键的能量屏障而增加 β -H 消除屏障,促进了聚合过程,同时抑制链转移.同时该催化体系打破了低缠结超高分子量聚乙烯(dis-UHMWPE)必须在极度稀

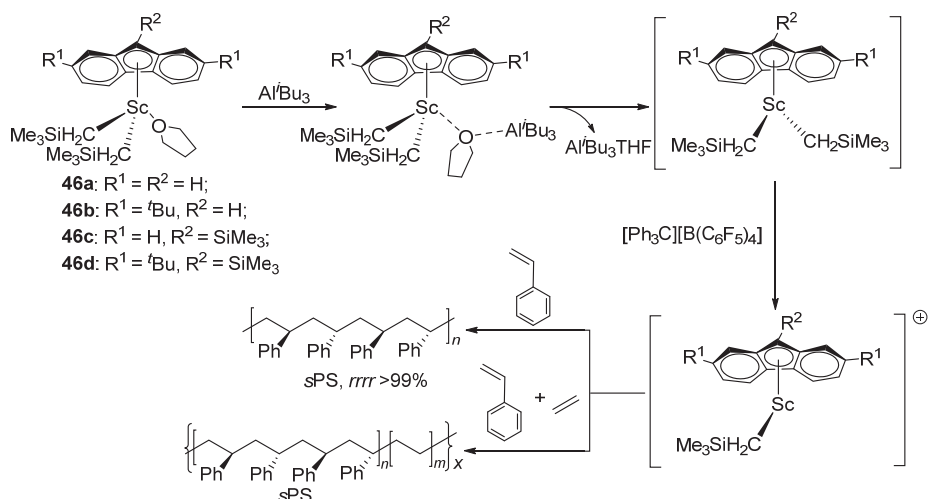


图 14 烷基取代的茱基双烷基钪配合物生成阳离子

Figure 14 Alkyl-substituted fluorenyl dialkyl scandium complexes generate cations

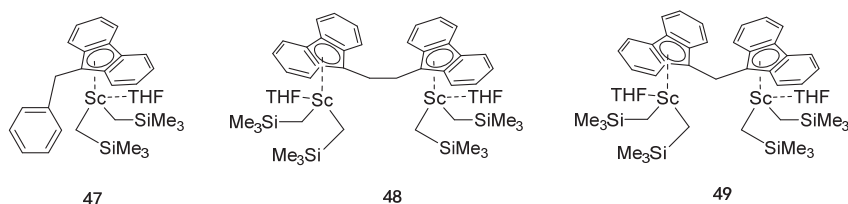


图 15 单核、双核半三明治结构双烷基钪配合物结构

Figure 15 The structures of mono- and binuclear half-sandwich scandium bisalkyl complexes

释的催化剂浓度下在低聚合温度和降低乙烯压力下制备的僵局, 为在工业条件下实现 dis-UHMWPE 的制备开辟了新的途径。

3 非茂基稀土金属催化剂

随着对稀土金属配合物化学性质以及茂金属催化体系催化机理的不断深入研究, 发现许多其他非茂有机配体也能起到与茂基配体同样的效果, 并且与茂基配体的单一结构不同, 非茂配体更容易调节其电子效应和空间位阻。

3.1 四齿配体配位稀土金属有机催化剂

Okuda 等^[44]通过配体 1,4,7-三甲基-1,4,7,10-四氮杂环十二烷(Me_3TACD)H 与 1 equiv. 稀土金属的三烷基化合物反应得到了相应的单配双烷基稀土金属配合物 $Ln(Me_3TACD)(CH_2SiMe_3)_2$ ($Ln = Y, Ho, Lu, Sc$, **50a~50d**, 图 16), 室温条件下配合物 **50a~50c** 能够促进苯基硅氢在非极性溶剂戊烷中消除烷基从而得到稳定存在的非茂基三核六氢稀土氢化物 $[Ln(Me_3TACD)(\mu-H)_2]_3$ ($Ln = Y, Ho, Lu$, **51a~51c**, 图 16)。

Hessen 等^[45-48]报道了一系列类似 CGC 配体配位的稀土金属双烷基配合物 $(R_2TACN-(B)-N^tBu)Ln(SiMe_3)_2$ ($R = Me, B = (CH_2)_2, Ln = Y, La, Nd$ (**52a~52c**, 图 16); $R = Me, B = SiMe_2, Ln = Sc, Y, La$ (**53a~53c**, 图 16);

$R = tPr, B = (CH_2)_2, Ln = Y, La$ (**54a, 54b**, 图 16); $R = tPr, B = SiMe_2, Ln = Y, La$ (**55a, 55b**, 图 16)), 这些配合物(除 **52b**)在有机硼试剂 BN 或者 $[PhNMMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ 作用下生成相应的阳离子, 并催化乙烯聚合, 其中具有中等离子半径金属钪的稀土催化剂通常显示出最高的活性, 但是其中一些聚乙烯具有宽的分子量分布, 这表明其具有多个催化位点。尽管配合物 **52b** 不能催化乙烯聚合, 但是在助催化剂 $[PhNMMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ 作用下能够催化苯乙炔线性顺式选择性二聚, 并且具有很高的活性 ($TOF = 100 h^{-1}$)。

含氧、硫等杂原子的非茂配体也是很重要的一类。Okuda 等^[49]报道了一系列硫醚桥联双酚类 OSSO 型配体 ($OSSOH_2 = B-(2-S-(4-R^1-6-R^2phenol))_2$; $B = (CH_2)_{1-3}$ 、环戊基、环己基、环辛基、苯基等; $R^1 = Me, tBu, CMe_2ph$ 等; $R^2 = Me, tBu, CMe_2ph$ 等), 通过与稀土三胺基或者三烷基进行胺基或烷基消除反应得到相应的稀土金属配合物 $(OSSO)LnR(THF)_{1-2}$ ($Ln = Sc, Y, Lu, La, Ce, Nd, Sm$; $R = N(SiMe_3)_2, \eta^3-C_3H_5$; **56**, 图 16)。这些配合物能够有效地引发外消旋和内消旋丙交酯的 ROP 聚合, 具有很好的催化活性和立体选择性, 生成了聚外消旋丙交酯和高间同立构的聚内消旋丙交酯, 其中聚合物的杂同选择性最高可达 $\rho_r = 0.95$, 并且配体主链的变化和邻位取代基的空间性质能够影响聚丙交酯的立构规整度。

3.2 三齿配体配位稀土金属有机催化剂

螯型配合物是最为常见的一种三齿配合物,三(吡啶基)硼($\text{HTp}^{\text{R,R'}}$)是最为广泛的配体之一.早在1996年Bianconi等^[50]合成了 $(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})\text{YR}_2(\text{THF})$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$),发现无论是这些 $(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})\text{-Y}$ 的烷基化合物还是氢化物,都能够引发乙烯的线性聚合,分子量最高可达 $1.9 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Zhou等^[51]用同样的方法得到了 $(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})\text{-Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{THF})$,发现通过改变吡啶基环的3,5位上的取代基,可以容易地改变 $\text{HTp}^{\text{R,R'}}$ 配体的空间需求.Takats等^[52]合成了一系列 $\text{HTp}^{\text{R,R'}}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{tBu}, \text{tPr}; \text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{tPr}, \text{HL}_{57}$)配体,随后又通过烷烃消除反应或盐复分解反应成功合成了含 $\text{Tp}^{\text{R,R'}}$ 配体的全系列双烷基稀土金属配合物 $(\text{Tp}^{\text{R,R'}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_{0-1}$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} \sim \text{Lu}, \text{57}$,图17).

钳形配体(NNN)也是主要的三齿配体之一.Anwender等^[53-54]报道了两种NNN型配体: $[2,6\text{-}\{(2,6\text{-tPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCH}_2\}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]$ (HL_{58})和 $[2\text{-}\{(2,6\text{-tPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N} = \text{CMe}\}\text{-6}\text{-}\{(2,6\text{-tPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCMe}_2\}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]$ (HL_{59}),进而得

到相应的单烷基稀土金属配合物 $\text{L}_{58}\text{LnR}(\text{THF})_{1-2}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{NEt}_2, \text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$; $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{58a}, \text{Y}, \text{58b}, \text{Lu}, \text{58c}$,图17)和双烷基稀土金属配合物 $\text{L}_{59}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{59a}, \text{Y}, \text{59b}, \text{Lu}, \text{59c}$,图17).配合物 58 能够单组分引发甲基丙烯酸甲酯聚合得到无规立构聚合物,配合物 59 在有机硼试剂BN或者 $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 作用下能中等活性催化乙烯聚合,催化活性最高可达 $33 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,并且催化活性 $\text{Sc} > \text{Lu}$.

2007年Hou等^[55]报道了一类PNP型三齿配体 $\{2\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_2\text{NH}$ (L_{60}),通过与三烷基稀土金属化合物反应消除烷基,得到一系列双烷基稀土金属基配合物 $\text{L}_{60}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_{1-2}$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{60}$,图18).配合物 60 在有机硼试剂 $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 作用下,能催化异戊二烯活性聚合($\text{PDI} = 1.03 \sim 1.05$),且具有极高的顺式-1,4选择性(99.3%).

最近姚英明等^[56]报道了苯胺基桥联双芳氧基稀土金属胺化物 $\text{L}_{61}\text{LnN}(\text{TMS})_2(\text{THF})$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{61}$,图18),以及钐-锂杂双金属配合物 $(\text{THF})\text{Li}(\text{L}_{61})_2\text{Sm}$ (62 ,图18).发现配合物 61a 和 61b 可以有效地催化L-丙交

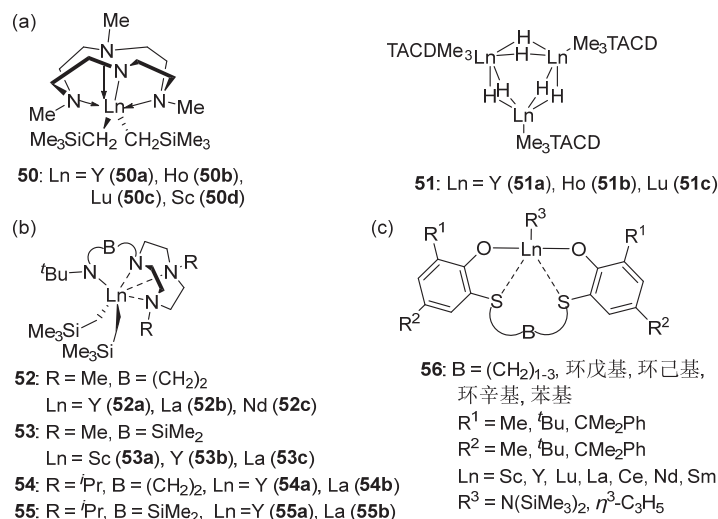


图16 (a) 四齿配体配位的双烷基稀土金属配合物和稀土氢化物. (b) 类CGC型四齿配体配位的双烷基稀土金属配合物结构. (c) 不同基团桥连的双苯酚稀土金属配合物结构

Figure 16 (a) Preparation of dialkyl rare-earth metal complexes and rare-earth hydrides coordinated by tetradentate ligands. (b) The structures of CGC-like tetradentate ligand coordinated dialkyl rare-earth metal complexes. (c) The structures of bisphenol rare-earth metal complexes bridged by different groups

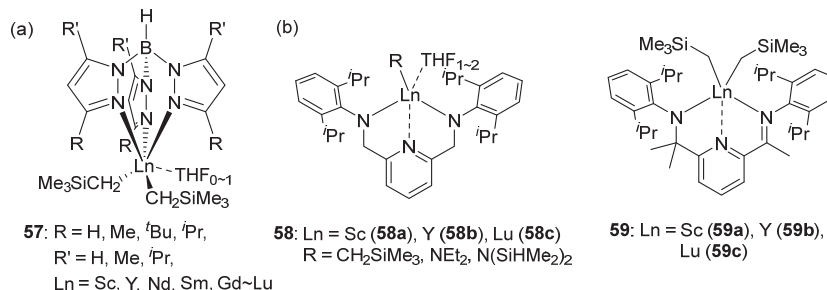


图17 (a) 基于 $\text{Tp}^{\text{R,R'}}$ 配体的稀土金属配合物结构. (b) 基于NNN型配体的稀土金属配合物结构.

Figure 17 (a) The structures of rare-earth metal complexes based with $\text{Tp}^{\text{R,R'}}$ ligand. (b) The structures of rare-earth metal complexes based by NNN-type ligands

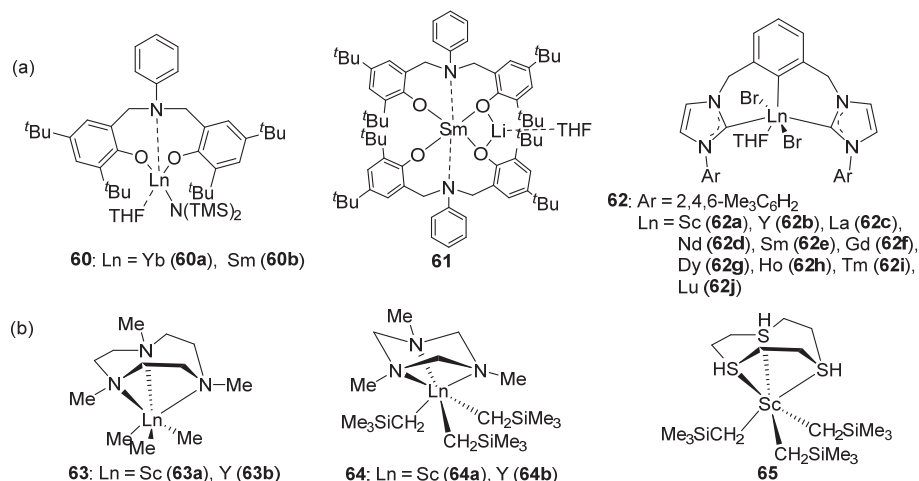


图 18 (a) 基于 ONO、CCC 型三齿配体的稀土金属配合物结构. (b) 中性的三齿配体的稀土金属配合物结构

Figure 18 The structures of rare-earth metal complexes based by ONO, CCC-type tridentate ligands. (b) The structures of rare-earth metal complexes with neutral tridentate ligands

酯和 *D,L*-丙交酯的开环聚合, 得到高相对分子质量的聚丙交酯. 其中, 配合物 **61a** 对 *D,L*-丙交酯的开环聚合显示很好的选择性, 可以得到杂同含量达到 0.87 的聚丙交酯.

Cui 等^[57]报道了一系列芳环双卡宾 CCC 型稀土金属配合物 (2,6-(2,4,6-Me₃C₆H₂NCHCHNCCH₂)₂C₆H₃) LnBr₂(THF) (Ln = Sc, Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Tm, Lu, **62a**~**62j**, 图 18), 配合物 **62b**, **62d**, **62f** 和 **62g** 在有机硼试剂 BN 与 TIBA 的作用下均能高活性且高顺式-1,4 选择性催化聚合异戊二烯和丁二烯.

三齿配体中还涵盖一些中性配体. 1997 年, Bercaw 等^[58]用中性配体 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮环壬烷(Cn)得到了相应的三甲基稀土配合物 CnLnMe₃ (Ln = Sc, Y, **63**, 图 18). 配合物 **63** 在有机硼试剂 B(C₆F₅)₃ 或 [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]作用下, 能够催化 1-戊烯齐聚, 得到分子量 *M_w* = 4000、分子量分布 PDI = 1.32 的齐聚物.

Mountford 等^[59-60]先后报道了中性配体配位的三烷基稀土金属配合物 (Ch)Ln(CH₂SiMe₃)₃ (Ch = 1,3,5-三甲基三氮杂环己烷, Ln = Sc, Y, **64**, 图 18) 和硫代冠醚类中性配体配位的三烷基钪金属配合物 ([9]aneS₃)Sc(CH₂SiMe₃)₃ ([9]aneS₃ = 1,4,7-三噻吩壬烷, **65**, 图 18). 在助催化剂 B(C₆F₅)₃ 的作用下, 配合物 **64a** 能够高活性 (220 kg·mol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹) 催化乙烯聚合, 得到分子量 *M_w* = 8.47 × 10⁵ 的聚乙烯. 配合物 **65** 在 1 equiv. 的助催化剂有机硼试剂 BN 作用下, 能够低活性地引发乙烯和 1-己烯聚合, 当 BN 提高到 2 equiv. 时, 1-己烯的催化活性明显提高, 在 -30 °C 温度下也能达到 3660 kg·mol⁻¹·h⁻¹, 得到分子量分布很宽 (PDI = 23.0) 无立体选择性的无规聚己烯.

3.3 双齿配体配位稀土金属有机催化剂

脒基配体在空间位阻上与常用的茂基配体 HCp 大致相当, 是应用十分广泛的双齿非茂配体之一. 脒基配

体属于 4 电子配体, 在 NCN 片段负电荷是离域的, 与金属离子的可能成键方式有 σ -键联、 σ, σ' -键联和 $\sigma, \sigma + \pi$ -键联三种模式. 1990 年 Edlmann 等^[61-62]报道了二价铈脒基配合物 [RC₆H₄C(NSiMe₃)₂]₂Yb(THF)₂ (R = H, OMe, **66**, 图 19), 金属离子铈与两个脒基配体的成键方式是 σ, σ' -键联. 配合物 **66** 具有很强的还原性, 能够与小分子二硫化四甲基秋兰姆、二芳基二硒化物以及二芳基二碲化物反应生成 Yb 与 S、Se、Te 以单键形式相连的铈的三价配合物. Hessen 等^[63]通过对脒基配体进行修饰, 增大脒基配体的立体位阻, 得到单脒基双烷基稀土金属配合物. 随后他们^[64-65]通过脒基配体 HPhC(NAr)₂ (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃, HL₆₇), 得到一系列单脒基双烷基稀土金属配合物 L₆₇Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF)₁₋₂ (Ln = Sc, Y, La, Nd, Gd, Lu, **67a**~**67g**, 图 19). 配合物 **67** 在有机硼试剂 [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] 与异丁基铝氧烷 (TIBAO) 作用下, 能够催化乙烯聚合, 催化活性与中心金属原子的种类和离子半径有关, 离子半径最大配合物 **67c** 和离子半径最小配合物 **67a** 的催化活性最低, 而离子半径适中的 **67d**、**67e** 催化活性最高, 达到 1.5 × 10⁷ g·mol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹.

Hou 等^[66]报道了一种没有溶剂配位的单脒基双烷基金属铈配合物 L₆₈Y(*o*-CH₂C₆H₄NMe₂)₂ (**68**, 图 19), 在有机硼试剂 BN 的作用下, 能够高活性催化异戊二烯聚合, 并且在 -10 °C 条件下催化聚合得到高 3,4-结构单元含量 (99.5%)、高等规度 (*mm* = 100%, *mmmm* = 99%) 的聚异戊二烯, 同时他们发现向上述体系中加入 5 equiv. AlMe₃ 则得到高顺式-1,4 选择性的聚异戊二烯, 其中顺式-1,4 含量高达 98%.

胍基配体是通过在脒基配体中心碳原子上引入含 N 原子的取代基团构成的, 调节配体电子效应的同时也可以改变其立体位阻. 与脒基配体结构十分相似, 胍基配体也是双齿单阴离子配体, 通式为 (RNC(NR'₂)NR)⁻, 其中 NR'₂ 基团中位于 N 原子上的孤对电子与 NCN 片段

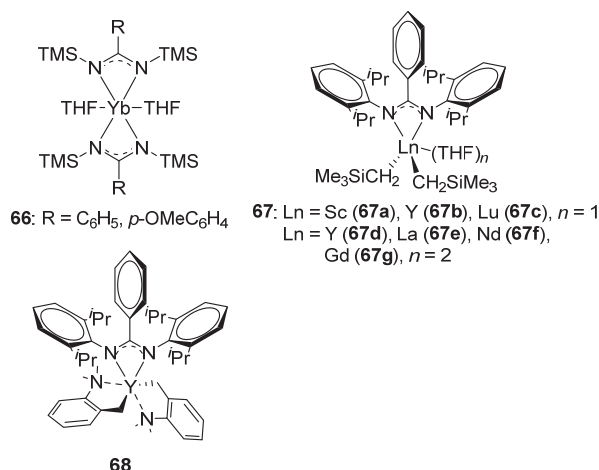


图19 脒基配体的稀土金属配合物结构

Figure 19 The structures of rare-earth metal complexes containing amidino ligands

共轭,因而脒基配体比脒基配体具有更强的给电子能力。Cui 等^[67-69]先后报道了一系列与脒基、脒基配体结构类似的NPN和NSN型双齿配体,并通过与三烷基稀土化合物进行烷基消除反应得到一系列双烷基稀土金属配合物(NPN)Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF) (NPN = Ar¹NPPh₂-NAr², Ar¹ = C₆H₅, 4-MeC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 2-EtC₆H₄, 2,6-Et₂C₆H₃, C₅NH₄, 2-FC₆H₄, Ar² = 2,4,6-Me₃C₆H₂, 2,6-Et₂C₆H₃, 2,6-ⁱPr₂C₆H₃, 2-MeC₆H₄; Ln = Sc, Y, Er, Lu, 69, 图20)、(NSN)Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF) (70, 图20)。配合物69与有机硼试剂NB和TIBA作用均能在常温下高活性催化异戊二烯3,4-选择性聚合。配体上取代基的位阻以及金属中心的种类都会对选择性有很大的影响。随着取代基团体积的增大,3,4-选择性会逐步从81.6%增大到97.8%,但是当取代基团体积大且对称时,取代基苯环平面与主体的NPN骨架会呈垂直状态,导致金属中心周边的相对位阻减小,选择性会降低。由于这些配合物本身的空间位阻较大,所以当配体相同时,中心金属离子半径越小(Y > Er > Lu > Sc),相对位阻就越大,选择性也就越大(Y < Er < Lu < Sc)。同样地,配合物70通过有机硼试剂[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]与TIBA活化后,在-30 °C的氯苯中能够催化异戊二烯高3,4-选择性(>99%)聚合,得到高全同规整度(*mmmm* > 99%)的聚异戊二烯,熔点高达 *T*_m = 170 °C。

吡啶胺基配体是与脒基配体具有相同的NCN主体骨架的双齿单阴离子配体。最早是由Kempe等^[70]首次将吡啶胺基配体引入稀土金属催化剂,合成了(TMS-Ap)₃YPy (TMS-ApH = 2-(TMS-HN)-C₅NH₄)。随后他们^[71]又引入不同取代基团来增大配体位阻,合成了双吡啶胺基二价稀土金属配合物Ap₂Yb、三吡啶胺基稀土配合物Ap^{Me}₃Yb、双吡啶胺基单烷基稀土配合物Ap₂Y(CH₂SiMe₃) (71, 图21)和吡啶胺基双烷基稀土配合物ApLn(CH₂SiMe₃)₂(THF) (Ap = Ap*, Ap', Ap'', Ln =

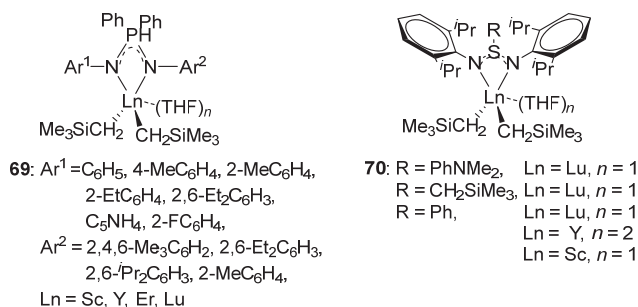


图20 NPN和NSN型双齿配体的稀土金属配合物结构

Figure 20 The structures of rare-earth metal complexes containing NPN and NSN-type bidentate ligands

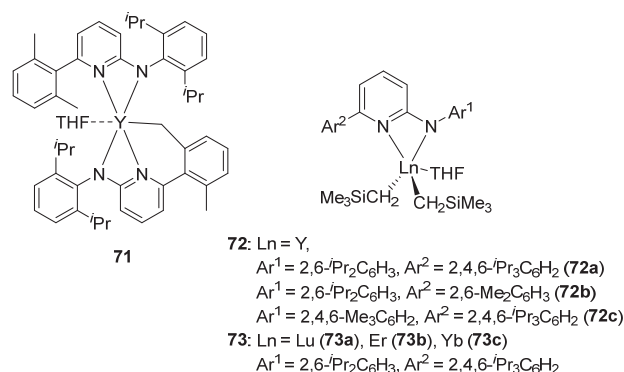


图21 吡啶胺基和喹啉胺基双齿配体的稀土金属配合物结构

Figure 21 The structures of rare-earth metal complexes containing pyridylamino and quinolinamino bidentate ligands

Y, 72a~72c; Ap = Ap*, Ln = Lu, Er, Yb, 73, 图21)。其中配合物72在有机硼试剂[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]与TIBAO的作用下,能够高活性催化乙烯聚合,且催化活性随配体位阻的增大而增加。

β -双亚胺配体是非常重要的双齿配体,既可作为单独的 σ -电子给体,也可作为 σ 、 π -复合电子给体与金属离子配位,几乎用于所有金属配合物的合成。最早Piers等^[72-75]报道了 β -双亚胺基双烷基钪配合物(ArNC(R)CHC(R)NAr)ScR'₂(THF)_n (74, 图22),配合物74在有机硼试剂BN、B(C₆F₅)₃和聚甲基铝氧烷(PMAO)的活化作用下可以高活性催化乙烯聚合。

Cui等^[76]报道了两种 β -双亚胺配体(图22)(2,6-C₆H₃R₂)N=C(Me)CH=C(Me)NH(2,6-C₆H₃R₂) (R = Me (HL75), Et (HL76)),及其稀土金属氯化物L₇₅LnCl₂(THF) (Ln = Gd, Nd, Dy, Er, Y, 75a~75e, 图22)、L₇₆GdCl₂(THF)₂ (76, 图22)、烷基化合物L₇₅Y(CH₂SiMe₃)₂(THF) (77, 图22)。在有机硼试剂[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]与TIBA的作用下,配合物75、76和77室温条件下可以高顺式-1,4选择性(>97.5%)地催化异戊二烯聚合。同时他们还发现温度对顺式-1,4选择性影响较大,配合物75e在0 °C催化异戊二烯聚合时,其顺式-1,4选择性最高为99.3%,配合物75的三元催化体系中活性种的生成与否,取决于两个助催化剂的加料

顺序. 其中配合物 **77** 在助催化剂的作用下也能催化极性共轭二烯烃的高顺-1,4 选择性聚合^[77], 但催化苯乙烯聚合却没有活性.

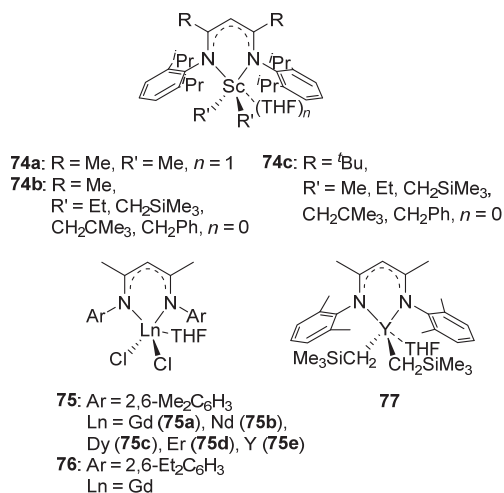


图 22 β-双亚胺配体的双齿配体的稀土金属配合物结构

Figure 22 The structures of rare-earth metal complexes containing β-diketiminato bidentate ligands

3.4 单齿配体配位稀土金属有机催化剂

最早用于稀土金属配合物的单齿配体是单阴离子 2,6-二叔丁基苯酚配体. Evans 等^[78]将 YCl₃ 与 2 equiv. 的 LiCH₂SiMe₃ 以及 1 equiv. 的 (2,6-^tBu₂C₆H₃O)Li 进行盐复分解反应, 合成了中性二烷基芳基氧化物 (2,6-^tBu₂C₆H₃O)Y(CH₂SiMe₃)₂(THF)₂ (**78a**, 图 23), 但配合物 **78a** 热稳定性较差, 在高于 60 °C 的温度下会发生分解. 随后, Kempe 等^[79]通过烷基消除反应得到相同的中性二烷基芳基氧化物 (2,6-^tBu₂C₆H₃O)Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF)₂ (Ln = Y, Lu, **78a**, **78b**, 图 23), 并将它们与 d-过渡金属氢化物反应(Cp₂ReH, CpWH(CO)₃, Cp₂WH₂,

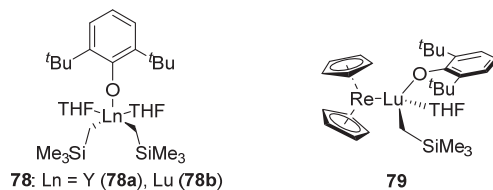


图 23 (a) 单齿 2,6-二叔丁基苯酚配体的稀土金属配合物结构

Figure 23 (a) The structures of rare-earth metal complexes containing 2,6-di-tert-butylphenol ligand

[CpRuH(DMPE)])以期得到在 d-过渡金属和稀土金属之间形成“无支撑”金属-金属键的杂双金属配合物. 通过消除一分子的 SiMe₄, 只有配合物 **78b** 与 Cp₂ReH 反应生成了包含金属-金属键的杂双金属配合物 Cp₂ReLu(2,6-^tBu₂C₆H₃O)(CH₂SiMe₃)(THF) (**79**, 图 23), 而其他反应产物的金属与金属之间则通过 CO 或者 H 桥连.

单齿芳酰胺配体也能用于合成芳酰胺基双烷基稀土金属配合物. 2007 年 Hou 等^[80]报道了单齿芳酰胺基双烷基稀土金属配合物 [Ar-N(SiMe₃)]Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF) (Ln = Sc, Y, Ho, Lu, **80a**~**80d**, 图 24), 该配合物在有机硼试剂 BN 的活化作用下可以在室温条件高活性催化异戊二烯活性聚合, 也能高活性催化 1-己烯和苯乙烯聚合. 而对于金属离子半径较大的稀土金属 Gd, 用同样的酸碱反应合成时, 所得产物会进一步发生分子内 C—H 键活化和配体重排, 从而生成双核金属配合物 Gd₂(μ-CH₂SiMe₂NAr)₃(THF)₃ (**81**, 图 24).

最近 Luo 等^[81]报道了一类芳胺基连接的双核稀土配合物(**82**~**84**, 图 24)相比同类单核配合物(**85**, 图 24), 双核配合物由于双核效应, 其催化 2-乙炔基吡啶(2VP)的活性明显增加. 配合物 **82b**, **82c** 和配合物 **84** 在 2 equiv. 的 NB 或者 [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] 阳离子化后, 能

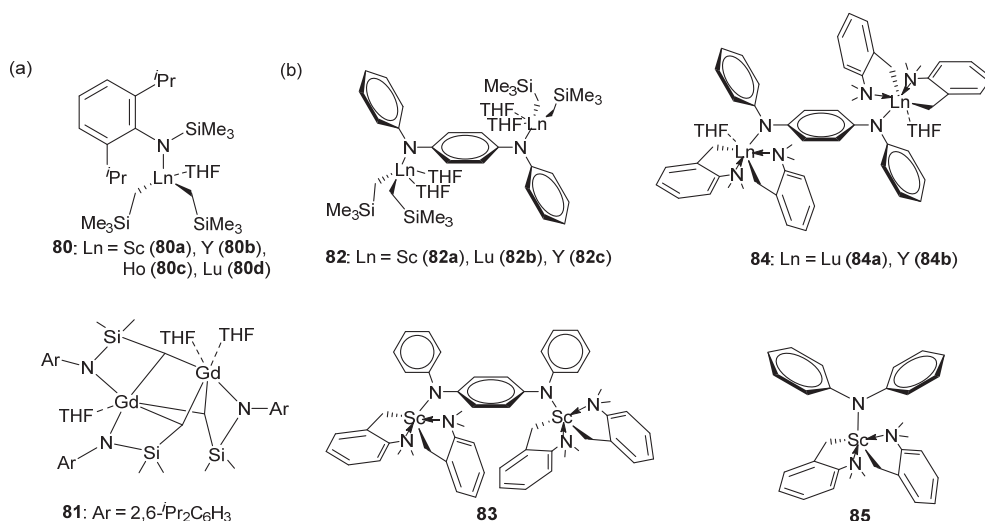


图 24 (a) 含咪唑啉-2-亚氨基配体的双烷基稀土金属配合物结构. (b) 双核芳胺基稀土金属配合物和芳胺基钪配合物结构

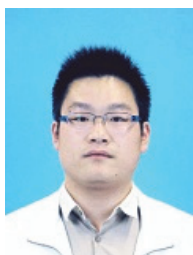
Figure 24 (a) The structures of dialkyl rare-earth metal complexes containing imidazoline-2-imino ligand. (b) The structures of bimetallic arylamide-ligated rare-earth metal complexes and arylamide-ligated scandium complex

够高活性催化 2VP 等规聚合($mm=96\%$)。中性铈配合物 **82a** 与 **83** 催化 2VP 聚合得到等规聚合物($mm=50\%\sim 59\%$), 而用 2 equiv. 的有机硼试剂活化后, 得到的是间规聚合物($rr=60\%$)。

4 总结与展望

稀土金属有机配合物凭借其卓越的催化性能和多样的配体调节手段, 越来越受到广大研究人员的重视。通过合成结构确定的稀土金属有机配合物, 开发它们在有机合成、催化氢化、催化极性与非极性单体聚合等催化反应中的高效催化性能, 特别是在催化聚合高分子合成方面, 催化效率、立构规整度、高选择性、聚合产物微观结构、分子量及分子量分布等性能, 均受到合适的配体设计、稀土金属的筛选、助催化剂等因素的影响。未来稀土金属有机配合物研究领域, 作者认为研究方向应专注于: (1) 不同的配体结构、稀土金属的种类和助催化剂的选择等对催化聚合活性、选择性和聚合物立构规整度的影响机制; (2) 对于稀土金属有机配合物本身性能方面, 选择合适的配体, 深入研究稀土金属含杂原子双键、结构新颖的稀土金属氢化物、手性稀土金属有机配合物、异核双金属稀土金属有机配合物的特性。

作者简介



汪阳, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所博士后。2013 年本科毕业于郑州大学。2020 年在中国科学院长春应用化学研究所(系中国科学技术大学应用化学与工程学院)获得博士学位。研究方向为: 稀土金属配合物相应多氢化物的合成以及反应性的研究, 稀土金属催化剂催化非极性单体与极性单体的均聚与共聚。



阎敬灵, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究员、博士生导师。1997 年本科毕业于山东大学。2007 年毕业于中国科学院长春应用化学研究所, 获博士学位。2003 年至 2012 年在纽约大学理工学院、宾夕法尼亚州立大学、北达科他州立大学从事博士后研究。2012 年至 2018 年入职中国科学院长春应用化学研究所。2018 年至今中国科学院宁波材料技术与工

程研究所。主要从事聚酰亚胺等芳杂环高分子的基础和应用研究, 包括热固性和热塑性聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、无色透明聚酰亚胺、聚酰亚胺气体分离膜、离子交换膜等。

References

- [1] Wilkinson, G.; Birminham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.
- [2] Evans, W. J.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 219.
- [3] Evans, W. J.; Gonzales, S. L.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423.
- [4] Hultsch, K. C.; Spaniol, H. P.; Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 227.
- [5] Luo, Y.; Baldamus, J.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13910.
- [6] Wang, H.; Wu, X.; Yang, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7173.
- [7] Shapiro, P. J.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; Cotter, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.
- [8] Arndt, S.; Okuda, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953.
- [9] Zhang, L.; Luo, Y.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14562.
- [10] Huang, L.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Wu, C.; Cui, D. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 953.
- [11] Chen, R.; Yao, C.; Wang, M.; Xie, H.; Wu, C.; Cui, D. *Organometallics* **2015**, *34*, 455.
- [12] Liu, Z.; Liu, B.; Zhao, Z.; Cui, D. *Macromolecules* **2021**, *54*, 3181.
- [13] Wang, T.; Wu, C.; Cui, D. *Macromolecules* **2020**, *53*, 6380.
- [14] Peng, D.; Du, G.; Zhang, P.; Yao, B.; Li, X.; Zhang, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 987.
- [15] Chen, J.; Gao, Y.; Wang, B.; Lohr, T. L.; Marks, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15964.
- [16] Desurmont, G.; Tanaka, M.; Li, Y.; Yasuda, H.; Tokimitsu, T.; Tone, S.; Yanagase, A. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2000**, *38*, 4095.
- [17] Wang, Y.; Zhou, C.; Cheng, J. *Macromolecules* **2020**, *53*, 3332.
- [18] Forsyth, C. M.; Deacon, G. B.; Field, L. D.; Jones, C.; Junk, P. C.; Kay, D. L.; Masters, A. F.; Richards, A. F. *Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1003.
- [19] Kelly, R. P.; Bell, T. D. M.; Cox, R. P.; Daniels, D. P.; Deacon, G. B.; Jaroschik, F.; Junk, P. C.; Le Goff, X. F.; Lemercier, G.; Martinez, A.; Wang, J.; Werner, D. *Organometallics* **2015**, *34*, 5624.
- [20] Deacon, G. B.; Jaroschik, F.; Junk, P. C.; Kelly, R. P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10655.
- [21] Ruspice, C.; Moss, J. R.; Schuermann, M.; Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2121.
- [22] Wang, Y.; Cheng, J. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 17333.
- [23] Wang, Y.; Rosal, I. D.; Qin, G.; Zhao, L.; Maron, L.; Shi, X.; Cheng, J. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7766.
- [24] Tardif, O.; Kaita, S. *Dalton Trans.* **2008**, *19*, 2531.
- [25] Rodrigues, A.; Kirillov, E.; Roisnel, T.; Razavi, A.; Vuillemin, B.; Carpentier, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7240.
- [26] Jiang, Y.; Zhang, Z.; Li, S.; Cui, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112966.
- [27] Wang, B.; Wang, D.; Cui, D.; Gao, W.; Tang, T.; Chen, X.; Jing, X. *Organometallics* **2007**, *26*, 3167.
- [28] Pan, Y.; Rong, W.; Jian, Z.; Cui, D. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1248.
- [29] Xu, X.; Chen, Y.; Sun, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 846.
- [30] Xu, X.; Chen, Y.; Feng, J.; Zou, G.; Sun, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 549.
- [31] Tan, R.; Mu, X.; Wang, H.; Li, Y. *Polymer* **2021**, *230*, 124085.
- [32] Kirillov, E.; Lehmann, C. W.; Razavi, A.; Carpentier, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12240.
- [33] Rodrigues, A.; Kirillov, E.; Lehmann, C. W.; Roisnel, T.; Vuillemin, B.; Razavi, A.; Carpentier, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5548.
- [34] Rodrigues, A.; Kirillov, E.; Vuillemin, B.; Razavi, A.; Carpentier, J. *Polymer* **2008**, *49*, 2039.
- [35] Thuilliez, J.; Monteil, V.; Spitz, R.; Boisson, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2593.
- [36] Thuilliez, J.; Spitz, R.; Boisson, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1727.
- [37] Thuilliez, J.; Ricard, L.; Nief, F.; Boisson, F.; Boisson, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3774.
- [38] Li, S.; Liu, D.; Wang, Z.; Cui, D. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6086.
- [39] Lin, F.; Wang, X.; Pan, Y.; Wang, M.; Liu, B.; Luo, Y.; Cui, D. *ACS Catal.* **2015**, *6*, 176.
- [40] Liu, B.; Qiao, K.; Fang, J.; Wang, T.; Wang, Z.; Liu, D.; Xie, Z.

- Maron, L.; Cui, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14896.
- [41] Zhong, Y.; Wu, Y.; Cui, D. *Macromolecules* **2021**, *54*, 1754.
- [42] Li, X.; Wang, X.; Tong, X.; Zhang, H.; Chen, Y.; Liu, Y.; Liu, H.; Wang, X.; Nishiura, M.; He, H.; Lin, Z. G.; Zhang, S. W.; Hou, Z. *Organometallics* **2013**, *32*, 1445.
- [43] Zhang, Z.; Kang, X.; Jiang, Y.; Cai, Z.; Li, S.; Cui, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202215582.
- [44] Ohashi, M.; Konkol, M.; Del Rosal, I.; Poteau, R.; Maron, L.; Okuda, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6920.
- [45] Bambirra, S.; van Leusen, D.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Chem. Commun.* **2001**, 7, 637.
- [46] Bambirra, S.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Bruins, A. P. *Organometallics* **2006**, *25*, 3486.
- [47] Bambirra, S.; van Leusen, D.; Tazelaar, C. G. J.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Organometallics* **2007**, *26*, 1014.
- [48] Tazelaar, C. G. J.; Bambirra, S.; van Leusen, D.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2004**, *23*, 936.
- [49] Ma, H. Y.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2003**, 24, 4770.
- [50] Long, D. P.; Bianconi, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12453.
- [51] Yi, W.; Zhang, J.; Zhang, F.; Zhang, Y.; Chen, Z.; Zhou, X. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11975.
- [52] Cheng, J.; Saliu, K.; Kiel, G. Y.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Takats, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4910.
- [53] Estler, F.; Eickerling, G.; Herdtweck, E.; Anwender, R. *Organometallics* **2003**, *22*, 1212.
- [54] Zimmermann, M.; Törnroos, K. W.; Waymouth, R. M.; Anwender, R. *Organometallics* **2008**, *27*, 4310.
- [55] Zhang, L.; Suzuki, T.; Luo, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 1941.
- [56] Chen, H.-X.; Li, B.-X.; Yao, Y.-M.; Liu, P. *Chin. J. Appl. Chem.* **2022**, *39*, 843 (in Chinese). (陈洪霞, 李宝霞, 姚英明, 刘朋, 应用化学, **2022**, *39*, 843.)
- [57] Lv, K.; Cui, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 5438.
- [58] Hajela, S.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 45.
- [59] Lawrence, S. C.; Ward, B. D.; Dubberley, S. R.; Kozak, C. M.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2003**, 23, 2880.
- [60] Tredget, C. S.; Bonnet, F.; Cowley, A. R.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2005**, 26, 3301.
- [61] Wedler, M.; Noltemeyer, M.; Pieper, U.; Schmidt, H. G.; Stalke, D.; Edelmann, F. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 894.
- [62] Welder, M.; Recknagel, A.; Gilje, J. W.; Nottmeyer, M.; Edelmann, F. T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 295.
- [63] Bambirra, S.; Brandsma, M.; Brussee, E.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 3197.
- [64] Bambirra, S.; van Leusen, D.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Chem. Commun.* **2003**, 4, 522.
- [65] Bambirra, S.; Bouwkamp, M. W.; Meetsma, A.; Hessen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9182.
- [66] Zhang, L.; Nishiura, M.; Yuki, M.; Luo, Y.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2642.
- [67] Li, S.; Miao, W.; Tang, T.; Dong, W.; Zhang, X.; Cui, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 718.
- [68] Li, S.; Cui, D.; Li, D.; Hou, Z. *Organometallics* **2009**, *28*, 4814.
- [69] Liu, B.; Li, L.; Sun, G.; Liu, J.; Wang, M.; Li, S.; Cui, D. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4971.
- [70] Spannenberg, A.; Arndt, P.; Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 832.
- [71] Qayyum, S.; Haberland, K.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C.; Deacon, G. B.; Kempe, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 557.
- [72] Lee, L. W. M.; Piers, W. E.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Parvez, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 2947.
- [73] Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5622.
- [74] Hayes, P. G.; Piers, W. E.; McDonald, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2132.
- [75] Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Lee, L. W. M.; Knight, L. K.; Parvez, M.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W. *Organometallics* **2001**, *20*, 2533.
- [76] Li, D.; Li, S.; Cui, D.; Zhang, X. *Organometallics* **2010**, *29*, 2186.
- [77] Huang, J.; Yao, C.; Li, S.; Cui, D. *Chinese J. Polym. Sci.* **2021**, *39*, 309.
- [78] Evans, W. J.; Broomhall, D. R.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1996**, *15*, 1351.
- [79] Butovskii, M. V.; Tok, O. L.; Bezugly, V.; Wagner, F. R.; Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7695.
- [80] Luo, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 536.
- [81] Wang, C.; Chen, J.; Xu, W.; Mou, Z.; Yao, Y.; Luo, Y. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3132.

(Cheng, B.)