

不对称 α -二亚胺镍催化制备聚烯烃弹性体^{*}

王子豪^a 陈敏^{*,b} 陈昶乐^{*,a}

(^a 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

(^b 安徽大学物质科学与信息技术研究院 合肥 230601)

摘要 自齐格勒-纳塔催化剂被发现至今, 烯烃聚合领域在催化剂的设计方面已经取得了巨大的突破, 但是, 催化剂的发展依然是此领域新鲜的源泉. 通过催化剂的结构设计来影响烯烃聚合过程将一直是此领域前沿的科学问题. 由于金属镍低廉的价格以及较高的丰度使其在烯烃聚合中具有广泛的应用前景. 设计了三种具有不同位阻效应的不对称 α -二亚胺镍催化剂, 并探究了其在乙烯聚合过程中的催化性能. 研究发现, 催化剂的种类以及聚合条件的变化对于乙烯聚合活性, 所制备聚乙烯的分子量、支化度、热力学参数以及力学性能都具有重要的影响. 其中大位阻的催化剂 **Ni3** 所催化制备的聚烯烃为超高分子量聚乙烯, 并同时保持了优良的力学性能以及弹性性能.

关键词 乙烯聚合; 催化剂设计; 不对称配体; α -二亚胺镍; 材料性能

Catalytic Synthesis of Polyolefin Elastomer Using Unsymmetrical α -Diimine Nickel Catalyst^{*}

Wang, Zihao^a Chen, Min^{*,b} Chen, Changle^{*,a}

(^a Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(^b Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract Since the discovery of Ziegler-Natta catalyst, great breakthrough has been made in the design of catalyst in olefin polymerization field, but the development of catalyst is still the fresh source in this field. It will always be a frontier scientific problem in this field to influence the olefin polymerization process through the structural design of catalysts. Due to the low cost of nickel and its high abundance, nickel-based catalysts have shown great prospects in the application of olefin polymerization. In this work, three kinds of unsymmetrical α -diimine nickel catalysts with different steric effects were designed, and their catalytic performances in ethylene polymerization were explored. It is found that the variety of catalysts and the change of polymerization conditions have important effects on the catalytic activity of ethylene polymerization, the molecular weight, branching density, thermodynamic parameters and mechanical properties of the prepared polyethylene. Among them, the polyolefin prepared by **Ni3** catalyst with large steric hindrance is ultra-high molecular weight polyethylene, and the above materials maintain excellent mechanical properties and elastic properties at the same time. Specifically, *tert*-butyl substituted ketoimine intermediate **B** was condensed with three different anilines to synthesize ligands **L1**~**L3** with different steric effects. The catalysts **Ni1**~**Ni3** were successfully synthesized by efficient coordination reaction between the obtained ligands and DMENiBr₂, and the yields were over 90%. The single crystal structures of catalysts **Ni1** and **Ni3** were also prepared, and the steric hindrance around the nickel center was quantified utilizing the steric maps [$V_{\text{bur}}(\text{Ni1})=46.1\%$, $V_{\text{bur}}(\text{Ni3})=48.7\%$]. Under 0.8 MPa pressure of ethylene and AlEt₂Cl as cocatalyst, the ethylene polymerization performance was explored using three nickel catalysts at different temperatures. Among them, **Ni2** exhibited the best catalytic activity in ethylene polymerization at 50 °C (up to $1.7 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), generating polyethylene with higher branching density. The polyethylene prepared by **Ni3** with large steric hindrance is ultra-high molecular weight polyethylene with a molecular weight of $172 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Moreover, polyethylene materials prepared by **Ni3** also showed excellent mechanical properties (breaking stress, 6~8 MPa; elongation at break, $\approx 600\%$) and elastic properties (strain recovery value up to 68%).

Keywords ethylene polymerization; catalyst design; unsymmetrical ligand; α -diimine nickel; materials property

1 引言

近年来, 烯烃聚合的发展使得商业化的聚烯烃材料

成为产量最大、应用最多的高分子材料, 主要以聚乙烯和聚丙烯为主^[1]. 其在薄膜、管材、板材、农业、包装、电子、电气、汽车、机械、电线电缆及医疗军事等方面

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: changle@ustc.edu.cn; misschen@ahu.edu.cn

Received April 25, 2023; published June 1, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52025031, U19B6001, U1904212).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家自然科学基金(Nos. 52025031, U19B6001, U1904212)资助.

均有着非常广泛的应用. 齐格勒和纳塔因为烯烃聚合催化剂方面的研究于 1963 年获得诺贝尔奖. 自齐格勒-纳塔催化剂发现至今, 烯烃聚合领域在催化剂的设计方面已经取得了巨大的突破, 但是, 催化剂的发展依然是此领域新鲜的源泉所在. 通过催化剂的结构设计来影响烯烃聚合过程将一直是此领域前沿的科学问题^[2-18].

20 世纪 90 年代, Brookhart 等^[19-20]发展的二亚胺钯/镍催化剂在烯烃聚合领域是具有里程碑式的发现. 以二亚胺镍为代表的一系列镍催化剂在烯烃聚合中的成功应用打破了长久以来“Nickel-effect”的魔咒^[21]. 相比于贵金属钯催化剂, 镍金属在自然界中的较高丰度以及较为便宜的价格使其作为烯烃聚合催化剂具有更大的优势与竞争力^[22-34]. α -二亚胺镍体系的发现引起了世界范围内科研工作者的广泛关注^[35-45]. 然而在众多的研究中, 基于 α -二亚胺配体的镍催化剂大多数是对称的结构, 即通过双酮与一种胺进行缩合制备而成(图 1, I~V)^[46-52]. 随着对此体系的进一步发展, 一些不对称二亚胺镍催化剂的设计引起了一定的关注^[53-59]. 设计不对称催化剂体系的优势在于可以固定二亚胺一侧的基团, 系统地研究另一侧的取代基或电子效应对于催化剂的影响. 这样就可以从一个固定的平台分子设计出多种不同性能的二亚胺镍催化剂.

因此, 本工作中我们设计了一系列具有叔丁基取代的不对称二亚胺镍催化剂, 叔丁基的引入可以增加催化剂在乙烯聚合工业化试剂中的溶解度^[60-61]. 通过固定二亚胺一侧的叔丁基基团, 我们系统地调控了配体另一侧的取代基, 最终设计出一系列具有不同位阻效应的镍催化剂. 并系统地研究了上述催化剂对于乙烯聚合活性, 所制备聚乙烯的分子量、支化度、热力学参数以及力学

性能的影响.

2 结果与讨论

2.1 配体和催化剂的制备

如 Scheme 1 所示, 2,4-二甲基苯胺与叔丁基取代的二苯甲醇在 Lucas 试剂的作用下进行傅-克反应合成出不对称胺的中间体 A. 在醋酸的催化作用下, 其与范醌可发生高效的酮胺缩合反应制备出中间体 B. 在对甲苯磺酸的催化下, B 与三种不同的苯胺进一步缩合最终合成出具有不同位阻效应的配体 L1~L3. 三种配体均经过核磁共振氢谱、碳谱以及高分辨质谱(ESI)表征. 所获得的配体与乙二醇二甲醚溴化镍(DMENiBr₂)进行高效的络合反应, 成功合成出催化剂 Ni1~Ni3, 产率高达 90%以上. 催化剂进一步经过质谱(MALDI-TOF)以及元素分析的表征. 另外, 我们还利用正己烷/二氯甲烷扩散法培养出催化剂 Ni1 和 Ni3 的单晶结构^[62](图 2), 衍射图片显示配合物中金属镍均采取四面体构型. 同时, 我们利用单晶数据进行了两种镍配合物的包埋体积计算^[63], 结果显示二苯甲基取代的催化剂 Ni3 比甲基取代的 Ni1 展现出更大的位阻效应[包埋体积 $V_{bur}(\text{Ni3})=48.7\%$; $V_{bur}(\text{Ni1})=46.1\%$]. 而此效应在催化剂的设计方面具有重要的指导意义.

2.2 乙烯聚合

在二乙基氯化铝助催化剂的作用下, 我们分别探究了三种镍催化剂在不同温度下的乙烯聚合性能. 如表 1 所示, 相比于 30 和 80 °C 下的乙烯聚合, 催化剂 Ni1 在 50 °C 下展现出最高的催化活性, 聚合活性为 $7.8 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (表 1, Entries 1~3). 同样地, 催化剂 Ni2(表

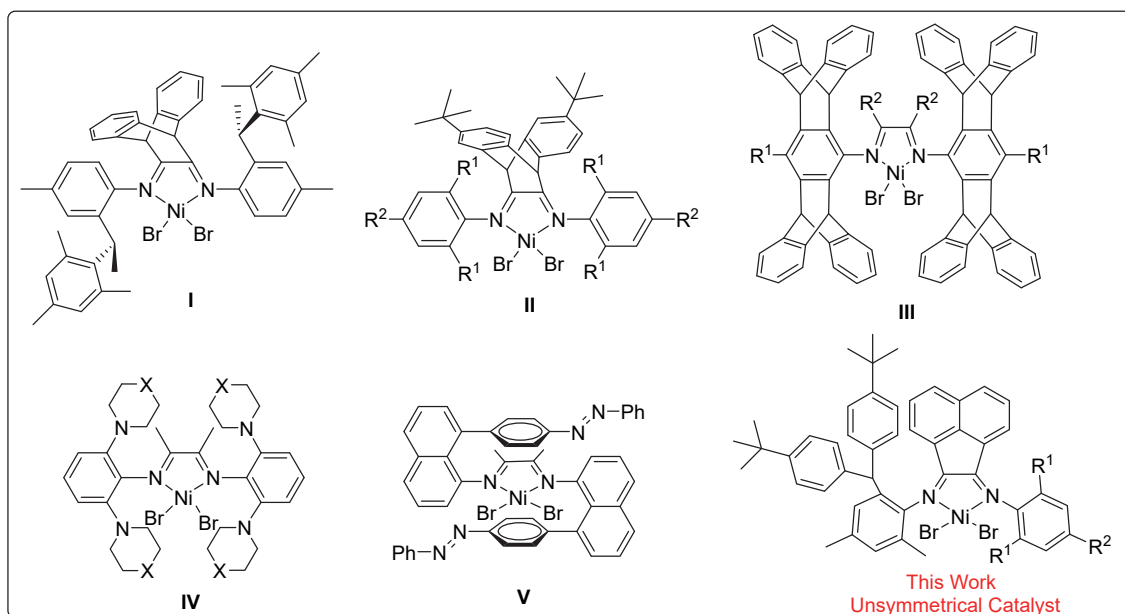
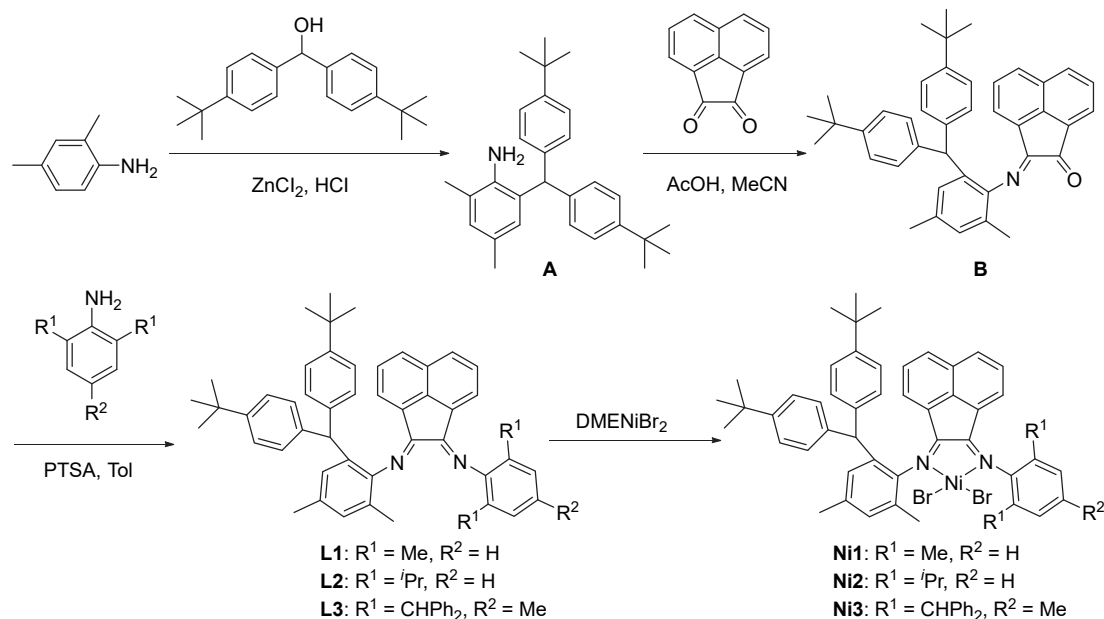


图 1 对称与不对称 α -二亚胺镍催化剂的设计

Figure 1 Design of symmetrical and unsymmetrical α -diimine nickel catalysts



图式 1 不对称配体 L1~L3 和催化剂 Ni1~Ni3 的合成

Scheme 1 Synthesis of unsymmetrical ligands L1~L3 and nickel catalysts Ni1~Ni3

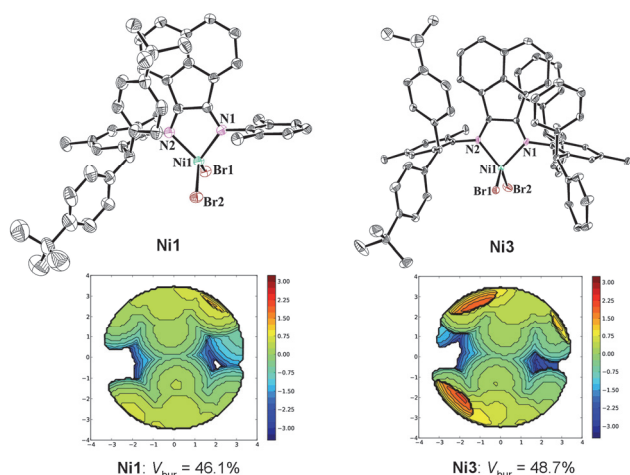


图 2 催化剂 Ni1 和 Ni3 的单晶图以及包埋体积对比图

Figure 2 Molecular structure and topographic steric maps of Ni1 and Ni3

1, Entries 4~6)和 Ni3(表 1, Entries 7~9)也展现出类似的规律. 其中, Ni2 在 50 °C 下展现出最优的催化活性, 活性最高达 $1.7 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (表 1, Entry 5). 与此同时, 在不同温度下所制备的聚乙烯分子量(M_n)和分子量分布(PDI)均经过高温凝胶渗透色谱(GPC)的测试. 结果显示, 对于同一种催化剂而言, 随着温度的升高, 所制备的聚乙烯分子量逐渐降低. 这是因为伴随着温度的升高, 催化剂在乙烯聚合过程中的链转移速率逐渐增加. 而对于三种不同催化剂在相同的聚合条件下, 随着催化剂位阻的增加, 所得到的聚乙烯分子量逐渐增加(图 3a). 其中位阻最大的催化剂 Ni3 在 30 °C 下所制备的聚乙烯分子量最高达 $172 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (表 1, Entry 7), 分别是 Ni2 催化剂的 3 倍(表 1, Entry 4)和 Ni1 催化剂的 14 倍(表

1, Entry 1). 在 30, 50 °C 条件下, 催化剂 Ni3 所催化合成的聚乙烯分子量均超过百万. 由此可见, 位阻效应对催化合成聚乙烯的分子量具有重要的影响. 同时, Ni3 催化剂在高温下依然展示出良好的催化活性(表 1, Entries 9~11).

表 1 催化剂 Ni1~Ni3 催化乙烯聚合^a

Table 1 Ethylene homopolymerization catalyzed by Ni1~Ni3

Entry	Cat.	$T/^\circ\text{C}$	Yield ^b /g	Act. ^b	M_n^c	PDI ^c	B^d	$T_g^e/T_m^e/^\circ\text{C}$
1	Ni1	30	1.1	6.6	11.7	3.6	55	−58.6/110.1
2	Ni1	50	1.3	7.8	9.6	2.9	70	−48.2/
3	Ni1	80	0.5	3.0	6.8	2.7	79	−55.5/
4	Ni2	30	2.5	15.0	52.1	3.1	78	−55.9/
5	Ni2	50	2.9	17.4	31.0	3.1	85	−49.4/
6	Ni2	80	1.4	8.4	22.3	2.6	92	−60.7/
7	Ni3	30	1.6	9.6	172.4	1.4	59	−47.8/105.6
8	Ni3	50	1.9	11.4	168.1	1.8	66	−48.8/88.4
9	Ni3	80	1.2	7.2	55.0	2.6	78	−53.5/
10	Ni3	100	1.0	6.0	35.3	2.3	80	−59.8/
11	Ni3	120	0.8	4.8	27.0	2.1	82	−61.1/

^a Conditions for polymerization: 2 μmol of Ni in 2 mL of dichloromethane (DCM), 18 mL of heptane, 0.8 MPa ethylene, 200 equiv. of Et_2AlCl , 5 min.

^b Overall activity ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) was determined from the mass of the polymer product and the average of at least two runs. ^c Molecular weight ($10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) and PDI were determined by GPC using polystyrene standards.

^d Branches per 1000 carbon atoms, determined by ^1H NMR analysis. ^e Glass transition temperature (T_g) and melting temperature (T_m) were determined by differential scanning calorimetry (DSC).

另外, 我们还对聚乙烯的支化度(聚乙烯链中每一千个碳原子中所含支链的数目)进行了测试. 在本工作中, 使用不同的催化剂以及聚合温度可以在很大程度上调节所制备聚乙烯的支化度(55~92/1000C). 具体地,

同一种催化剂随着温度的升高, 支化度逐渐升高, 这依然与高温下催化剂的链转移速率大幅度升高有关. 然而在相同温度下, 三种不同催化剂所制备聚乙烯的支化度却表现出有趣的现象(图 3b). 其中, 相对于较小位阻的 **Ni1** 和较大位阻的 **Ni3** 两种催化剂, 位阻效应居中的催化剂 **Ni2** 所催化制备的聚乙烯展现出最高的支化度(表 1, Entries 4~6). 而催化剂 **Ni1** 和 **Ni3** 在同等聚合条件下所制备的聚乙烯展示出基本相当的支化度. 上述现象是因为随着催化剂位阻的增加, 聚合过程中链行走和链增长两个步骤会被不同程度地影响. 当催化剂位阻增大时, 聚乙烯链增长过程被更大程度地抑制, 催化剂在聚合过程中倾向于发生链行走行为. 随着位阻进一步增大, 链行走的速度慢于链增长的速度^[54]. 同时, 由于

聚合物分子量和支化度的影响, 所制备的聚乙烯展现出不同的熔点和玻璃化转变温度(表 1). 在本工作中, 催化剂的位阻效应以及聚合温度等条件对于乙烯的聚合催化活性以及所得聚乙烯的分子量、拓扑结构和热力学参数均有着非常重要的影响.

2.3 聚乙烯力学性能的研究

除了上述催化剂的催化乙烯聚合研究之外, 我们对所制备的聚乙烯还进行了材料力学性能的研究. 具体地, 将聚乙烯样品在压膜机上(120 °C, 5 MPa)压制 6 min, 并冷却至 25 °C, 随后将这些膜切割成哑铃型测试样条. 所有样条的力学性能测试均是在 25 °C 下进行, 应力-应变曲线如图 4 所示. 聚合温度为 30 °C 时, **Ni1**

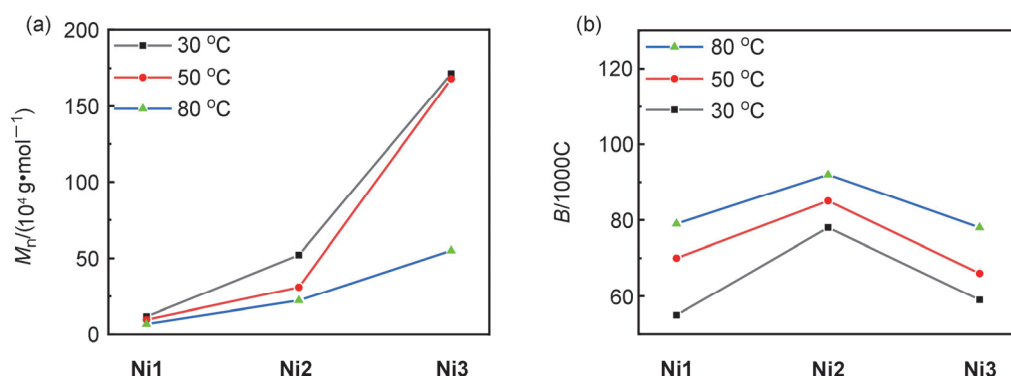


图 3 催化剂 **Ni1**~**Ni3** 对于聚乙烯分子量和支化度的影响

Figure 3 Influence of **Ni1**~**Ni3** to molecular weight and branching density of polyethylene

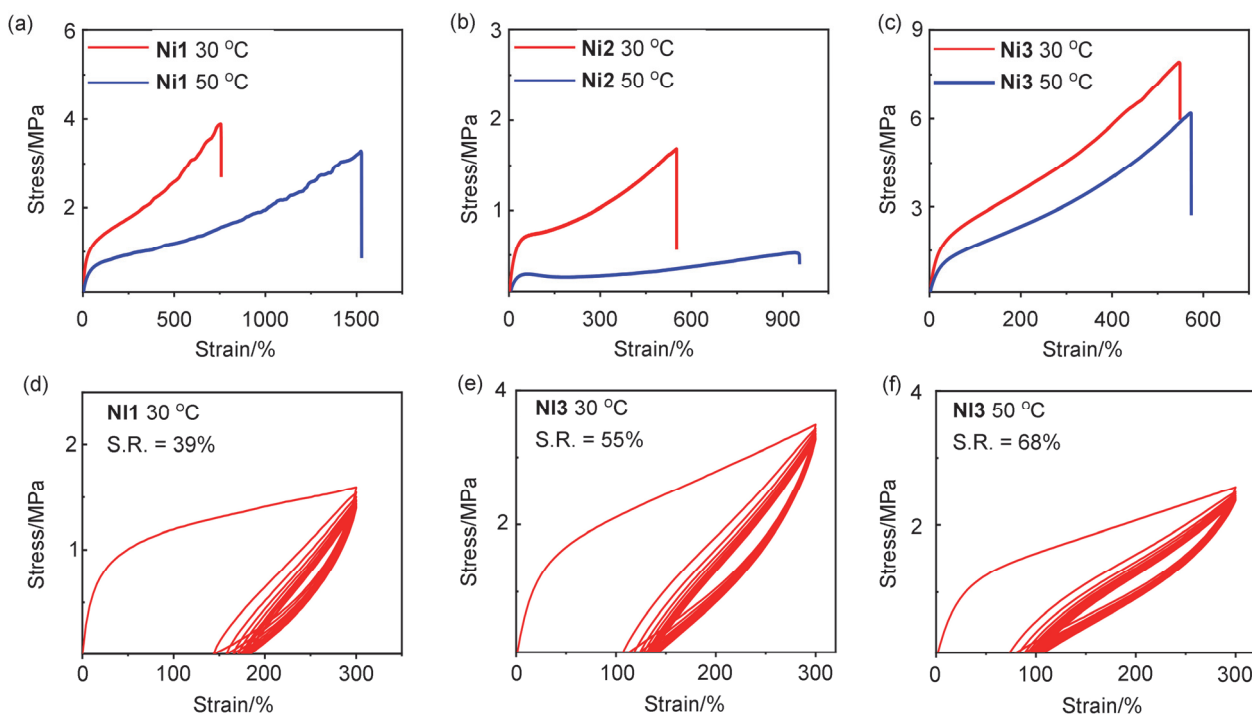


图 4 聚乙烯力学性能以及弹性性能的研究

Figure 4 Study on mechanical properties and elastic properties of polyethylene

催化剂所合成出的聚乙烯展现出一定的力学性能, 断裂应力为 3.9 MPa, 断裂伸长率为 750%(图 4a). 当温度升高至 50 °C 时, 聚乙烯的断裂应力出现了一定程度的降低, 但同时表现出更高的断裂伸长率(3.3 MPa, 1500%). 由 **Ni2** 合成出的聚乙烯在同等条件下表现出较低的强度(0.5~2 MPa), 这是由于聚乙烯具有更高的支化度, 使得材料的结晶度降低所导致的(图 4b). 相对于 **Ni1** 和 **Ni2**, 应力-应变曲线显示催化剂 **Ni3** 所制备的聚乙烯具有最高的机械强度, 断裂应力提升至 6~8 MPa, 这与相应的聚乙烯具有较高的分子量有关(图 4c).

与此同时, 我们还研究了上述聚乙烯材料的弹性性质. 聚乙烯材料的弹性性质来源是直链的聚乙烯作为硬段, 支化的聚乙烯为软段, 聚乙烯链段的结晶为物理交联点. 由于催化剂 **Ni1** 和 **Ni3** 所制备的聚乙烯具有相当的支化度, 因此我们仅研究了相应聚乙烯材料的弹性性质. 在本工作中, 弹性测试是将哑铃型的样条在 25 °C 下拉伸至 300% 应变并循环 10 次后得到的循环应力-应变曲线图(图 4d~4f). 应变恢复值(S.R.)是评价弹性的重要参数, 数值越高代表材料具有越好的弹性性质. 图 4d 显示出催化剂 **Ni1** 在聚合温度 30 °C 下所合成聚乙烯的应变恢复值为 39%, 而同等条件下 **Ni3** 所得聚乙烯的应变恢复值为 55%(图 4e). 当聚合温度升至 50 °C 时, 催化剂 **Ni3** 所制备的聚乙烯表现出最优的弹性性质, 应变恢复值可提升至 68%(图 4f). 上述现象是由于 **Ni3** 催化剂所合成的聚乙烯具有更高的分子量, 在一定程度上增加了链段的结晶性. 由此可见, 聚乙烯材料力学性能以及弹性性质是由聚合物的分子量和支化度共同决定的.

3 结论

本工作设计了三种不同位阻的不对称 α -二亚胺镍催化剂, 并探究了其在乙烯聚合过程中的催化性能. 催化剂的种类以及聚合温度对于乙烯聚合活性以及聚乙烯的分子量、支化度、热力学参数和力学性能都有着非常重要的影响. 其中大位阻的催化剂 **Ni3** 所制备的聚烯烃为超高分子量聚乙烯, 并同时保持了优良的力学性能以及弹性性能. 因此, 新型催化剂的设计在烯烃配位聚合领域具有至关重要的作用, 它将一直推动此领域在基础科研以及工业应用方面的发展.

References

- [1] Sturzel, M.; Mihan, S.; Mulhaupt, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1398.
- [2] Cui, D. M. *Acta Polym. Sinica* **2020**, *51*, 12 (in Chinese). (崔冬梅, 高分子学报, **2020**, *51*, 12.)
- [3] Jian, Z. B. *Acta Polym. Sinica* **2018**, (11), 1359 (in Chinese). (简忠保, 高分子学报, **2018**, (11), 1359.)
- [4] Chen, M.; Chen, C. L. *Acta Polym. Sinica* **2018**, (11), 1372 (in Chinese). (陈敏, 陈昶乐, 高分子学报, **2018**, (11), 1372.)
- [5] Tan, C.; Chen, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7192.
- [6] Li, Y.; Wang, X. Y.; Tang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1320 (in Chinese). (李勇, 王晓艳, 唐勇, 化学学报, **2021**, *79*, 1320.)
- [7] Peng, W.; Qi, P. Y.; Dong, K. X.; He, A. H. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1418 (in Chinese). (彭伟, 戚佩瑶, 董凯旋, 贺爱华, 化学学报, **2020**, *78*, 1418.)
- [8] Mu, H.; Pan, L.; Li, Y. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12091.
- [9] Mu, H. L.; Zhou, G. L.; Hu, X. Q.; Jian, Z. B. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *435*, 213802.
- [10] Chen, C. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 6.
- [11] Fu, L. R.; Wang, Y. B.; Jiang, H.; Hao, X. Q.; Song, M. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 3530 (in Chinese). (付联荣, 王艳冰, 姜辉, 郝新奇, 宋毛平, 有机化学, **2022**, *42*, 3530.)
- [12] Wang, Y.; Yan, J. L. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 275 (in Chinese). (汪阳, 阎敬灵, 化学学报, **2023**, *81*, 275.)
- [13] Zhang, Y. X.; Zhang, Y. X.; Hu, X. Q.; Wang, C. Q.; Jian, Z. B. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14304.
- [14] Wang, H. B.; Yang, Y.; Nishiura, M.; Higaki, Y.; Takahara, A.; Hou, Z. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3249.
- [15] Wu, Y.; Nan, T. H.; Ji, X. L.; Liu, B.; Cui, D. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205894.
- [16] Jiang, Y.; Zhang, Z.; Li, S. H.; Cui, D. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112966.
- [17] Ji, G.; Chen, Z.; Wang, X. Y.; Ning, X. S.; Xu, C. J.; Zhang, X. M.; Tao, W. J.; Li, J. F.; Gao, Y. S.; Shen, Q.; Sun, X. L.; Wang, H. Y.; Zhao, J. B.; Zhang, B.; Guo, Y. L.; Zhao, Y. N.; Sun, J. J.; Luo, Y.; Tang, Y. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1.
- [18] Tran, T. V.; Do, L. H. *Eur. Polym. J.* **2021**, *142*, 110100.
- [19] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [20] Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- [21] Fischer, K.; Jones, K.; Misbach, P.; Stabba, R.; Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, *12*, 943.
- [22] Zou, C.; Si, G. F.; Chen, C. L. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1954.
- [23] Wang, Y. Y.; Hu, X. Q.; Mu, H. L.; Xia, Y.; Chi, Y.; Jian, Z. B. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 741 (in Chinese). (王玉银, 胡小强, 穆红亮, 夏艳, 迟悦, 简忠保, 化学学报, **2022**, *80*, 741.)
- [24] Zhang, H.; Zou, C.; Zhao, H.; Cai, Z. G.; Chen, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 17446.
- [25] Liang, T.; Goudari, S.; Chen, C. L. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 372.
- [26] Lin, F.; Mecking, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *134*, e202203923.
- [27] Xin, B. S.; Sato, N.; Tanna, A.; Oishi, Y.; Konishi, Y.; Shimizu, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3611.
- [28] Zhang, Y.; Mu, H.; Pan, L.; Wang, X.; Li, Y. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5963.
- [29] Wang, X.; Zhang, Y.; Wang, F.; Pan, L.; Wang, B.; Li, Y. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2902.
- [30] Xiong, S.; Shoshani, M. M.; Zhang, X.; Spinney, H. A.; Nett, A. J.; Henderson, B. S.; Miller, T. F.; Agapie, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6516.
- [31] Baur, M.; Lin, F.; Morgen, T. O.; Odenwald, L.; Mecking, S. *Science* **2021**, *374*, 604.
- [32] Mecking, S.; Schütte, M. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2738.
- [33] Du, W.; Zheng, H.; Li, Y.; Cheung, C. S.; Li, D.; Gao, H.; Deng, H.; Gao, H. *Macromolecules* **2022**, *55*, 3096.
- [34] Chen, S. Y.; Ren, B. H.; Li, S. H.; Song, Y. H.; Jiao, S.; Zou, C.; Chen, C. L.; Lu, X. B.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204126.
- [35] Chen, Z.; Leatherman, M. D.; Daugulis, O.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16013.
- [36] Chen, Z.; Brookhart, M. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1831.
- [37] Guo, L. H.; Dai, S. Y.; Sui, X. L.; Chen, C. L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 428.
- [38] Wang, F. Z.; Chen, C. L. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 2354.
- [39] Meinhard, D.; Wegner, M.; Kipiani, G.; Hearley, A.; Reuter, P.; Fischer, S.; Marti O.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9182.
- [40] Vaidya, T.; Klimovica, K.; LaPointe, A. M.; Keresztes, I.; Lobkovsky, E. B.; Daugulis, O.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7213.
- [41] Wang, Z.; Liu, Q.; Solan, G. A.; Sun, W. H. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 68.
- [42] Li, J.; Peng, D.; Tan, C.; Chen, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300359.
- [43] Tan, C.; Zou, C.; Chen, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2245.
- [44] Anderson Jr, W. C.; Rhinehart, J. L.; Tennyson, A. G.; Long, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 774.
- [45] Doerr, A. M.; Curry, M. R.; Chapleski, R. C.; Burroughs, J. M.; Lander, E. K.; Roy, S.; Long, B. K. *ACS Catal.* **2021**, *12*, 73.
- [46] Long, B. K.; Eagan, J. M.; Coates, G. W. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 7106.
- [47] Zhong, L.; Li, G.; Liang, G.; Gao, H.; Wu, Q. *Macromolecules* **2017**,

- 50, 2675.
- [48] Kanai, Y.; Foro, S.; Plenio, H. *Organometallics* **2019**, *38*, 544.
- [49] Li, M.; Wang, X. B.; Luo, Y.; Chen, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11604.
- [50] Peng, D.; Chen, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 22195.
- [51] Liao, Y. D.; Zhang, Y. X.; Cui, L.; Mu, H. L.; Jian, Z. B. *Organometallics* **2019**, *38*, 2075.
- [52] Pei, L.; Liu, F.; Liao, H.; Gao, J.; Zhong, L.; Gao, H.; Wu, Q. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1104.
- [53] Hu, X.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Jian, Z. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2497.
- [54] Gong, Y. F.; Li, S. K.; Gong, Q.; Zhang, S. J.; Liu, B. Y.; Dai, S. Y. *Organometallics* **2019**, *38*, 2919.
- [55] Fang, J.; Sui, X.; Li, Y.; Chen, C. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 4143.
- [56] Lu, Z.; Xu, X. W.; Luo, Y.; He, S. B.; Fan, W. G.; Dai, S. Y. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 725.
- [57] Sun, Y.; Wang, Q.; Pan, Y.; Pang, W. M.; Zou, C.; Chen, M. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2773.
- [58] Mahmood, Q.; Zeng, Y. N.; Yue, E. L.; Solan, G. A.; Liang, T. L.; Sun, W. H. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 6416.
- [59] Wang, X. X.; Fan, L. L.; Ma, Y. P.; Guo, C. Y.; Solan, G. A.; Sun, Y.; Sun, W. H. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 2785.
- [60] Chen, A.; Liao, D. H.; Chen, C. L. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 215.
- [61] Peng, D.; Xu, M. H.; Tan, C.; Chen, C. L. *Macromolecules* **2023**, *56*, 2388.
- [62] **Ni1** (CCDC, 2257873); **Ni3** (CCDC, 2257874).
- [63] Falivene, L.; Credendino, R.; Poater, A.; Petta, A.; Serra, L.; Oliva, R.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Organometallics* **2016**, *35*, 2286.
- (Zhao, C.)