苯并咪唑类过渡金属配合物: 新型乙烯齐聚与聚合催化剂

肖立伟* 李玲玲 高红杰 任萍 寇伟 时亚茹

(廊坊师范学院化学与材料科学学院 廊坊 065000)

摘要 苯并咪唑杂环具有良好的配位选择性,能与多种金属形成配合物。这些配合物往往具有优良的生理、荧光、催化等性能。综述了近年来含有苯并咪唑衍生物的过渡金属配合物的合成方法及其在催化乙烯齐聚和聚合方面的研究进展,并讨论了配合物的结构因素如取代基的电子效应、位阻效应等对配合物催化性能的影响规律。

关键词 苯并咪唑; 配位催化; 乙烯齐聚和聚合; 构效关系

Benzimidazoles-Containing Transition Metal Complexes: A Novel Catalyst for Ethylene Oligomerization and Polymerization

Xiao, Liwei* Li, Lingling Gao, Hongjie Ren, Ping Kou, Wei Shi, Yaru

(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers University, Langfang 065000)

Abstract Benzimidazole heterocycles have good selectivity for coordination and can form a variety of metal complexes, which exhibit excellent biological, fluorescence and catalytic properties. In this paper, the progress for synthesis of benzimidazoles-containing transition metal complexes and their catalytic activity for ethylene oligomerization and polymerization are summarized, and the influence of the structural factor of complexes such as electronic effect and steric effect of substituent group on the catalytic performance is discussed.

Keywords benzimidazole; coordination catalysis; ethylene oligomerization and polymerization; structure-activity relationship

聚烯烃树脂占有高分子材料使用量的一半以上,具有成本低、重量轻、易加工等优点,广泛用于工业、农业、国防、交通运输以及人们的日常生活中,已经成为国民经济的支柱产业。线性 α -烯烃(LAO)由乙烯齐聚获得,是合成有机及高分子化学品的重要原料,在乙烯共聚单体及合成表面活性剂、增塑剂、润滑油和油品添加剂等领域有重要应用。催化剂在烯烃聚合反应工艺中扮演着重要角色,通过催化作用实现由小分子单体到聚合产物的有效转化。从结构上看,催化剂是由金属与特定结构的配体组成的功能配合物,其性能不仅取决于中心金属,更多的取决于金属的配位环境即配体类型、电子分布和空间结构。正如 Gibson 等^[1]所说:“催化剂的发展速度已不再受金属能否成为活性中心的制约,而取决于化学家对配体设计的灵感和想象”。

苯并咪唑及其衍生物素有“生命配体”的美誉,广

泛用于催化、药物、荧光探针、电致发光、磁性等方面^[2]。构成苯并咪唑环的氮原子呈现 sp^2 和 sp^3 两种杂化态,苯环和咪唑环共面,整个杂环呈现独特的电子云分布,对金属显示出优良的配位性能,使之成为重要的配体骨架。

有关苯并咪唑类衍生物的合成方法,已有文献进行了归纳^[3],但是含苯并咪唑杂环的功能配合物的合成方法及其在催化乙烯齐聚及聚合反应中的应用情况,虽然报道了不少实验成果,却缺乏系统的总结。基于此,本文按照金属种类综述了近年来含有苯并咪唑衍生物的 Fe, Co, Ni, Ti, Cr 等配合物的合成方法及其应用于乙烯齐聚及聚合方面的研究进展。

1 含有苯并咪唑衍生物的铁、钴配合物

2007年, Sun 等^[4]以 2,6-二甲基吡啶和邻苯二胺为原

* E-mail: xiaoliwei2000@sina.com

Received May 5, 2014; revised June 6, 2014; published online July 2, 2014.

Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. B2013408014) and the Key Foundation of Langfang Teachers University (No. LSZZ201302).

河北省自然科学基金(No. B2013408014)和廊坊师范学院重点基金(No. LSZZ201302)资助项目。

料, 在硫的催化下合成了苯并咪唑衍生物 **i**, 进一步通过氧化、酯化、烷基化及酯缩合等步骤合成了 2-苯并咪唑-6-乙酰基吡啶(**iv**), **iv** 与邻位含不同取代基的芳胺作用, 合成了 2-苯并咪唑-6-芳亚胺乙基吡啶配体及其铁(II)、钴配合物(Scheme 1). X 射线单晶衍射分析表明, 该类配合物的配体、卤素原子与金属配位, 呈现出变形的三角双锥构型, 苯并咪唑环与吡啶环几乎共面, 这种结构使小分子单体更容易与金属中心配位而活化. 该配合物可以看成是经典的吡啶二亚胺型乙烯聚合催化模型^[5,6]和 2,6-二苯并咪唑吡啶铬催化模型^[7]相结合的产物(Scheme 2). 配体一侧是固定的含氮杂环, 另一侧是取代基可以调节的 Schiff 碱. 这种非对称结构配合物中取代基的改变在单侧进行, 使官能团上取代基的电子效应及位阻效应对中心金属的影响规律更加“精细”.

Scheme 1

Scheme 2

其中, 铁(II)配合物 **1** ($M = \text{Fe}$), 在 3.03 MPa 和甲基铝氧烷(MAO)活化下, 表现出很高的乙烯齐聚活性和 α -

烯炔选择性(>99%), 产物在 $C_4 \sim C_{28}$ 之间, 其分布符合 Schulz-Flory 规则(表 1). 配合物的催化活性随着亚胺基苯环上取代基位阻的增大而升高. 这可能是由于位阻较小的取代基使活性点暴露, 与烷基铝试剂反应失活所致, 这一点已经被 Gibson 等^[8]证明. 电子效应对催化活性也有很大影响, 取代基为烷基时比取代基为卤素表现出更高的活性. 电子效应和位阻效应的双重影响, 使得溴取代的配合物比氯取代的配合物表现出更高的齐聚催化活性.

表 1 配合物 **1a~1e** 催化乙烯齐聚反应情况^aTable 1 Oligomerization of ethylene with complex **1a~1e**

Complex	R	Activity ^b	Oligomer distribution ^c /%		
			$C_4/\Sigma C$	$C_6/\Sigma C$	$\geq C_8/\Sigma C$
1a	Me	22.2	26.0	21.2	52.6
1b	Et	24.6	41.7	23.6	34.7
1c	<i>i</i> -Pr	47.7	42.3	24.8	32.9
1d	Cl	1.07	37.3	25.8	36.7
1e	Br	3.87	32.3	21.2	46.5

^a Conditions: 5 μmol of catalyst; $\text{Al}(\text{MAO})/\text{Fe} = 1000$; 3.03 MPa of ethylene; 20 $^{\circ}\text{C}$; 30 min; 100 mL of toluene. ^b In units of $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. ^c Determined by Gas chromatography (GC).

改性甲基铝氧烷(MMAO)对上述过程也表现出较好的活化作用, 活性最高可达 $2.64 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. 在铁配合物催化体系中加入辅助配体 PPh_3 后, 催化剂催化活性明显降低, 该结果与镍系催化体系中加入 PPh_3 使反应活性升高的规律不同. 这可能是由于在铁系催化体系中, $\text{Fe}-\text{P}$ 键太强以致阻碍了乙烯在金属活性中心插入的缘故.

钴配合物 **1** ($M = \text{Co}$), 对乙烯齐聚反应表现出中等的催化活性($1.18 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$), 较同配体的铁配合物低一个数量级, 产物为 C_4 和 C_6 . 随着芳环上取代基位阻的增大, 乙烯在链增长中的插入速率受到阻碍, 催化活性降低. 而卤素等吸电子基团使中心金属的正电荷增大, 配位能力增强, 催化活性提高. 合成目标配合物过程中的中间体 **i**, **ii**, **iii** 及 **iv** 也能与亚铁、钴盐形成二齿配合物 **2~4**, 但其对乙烯齐聚催化活性很低, 齐聚产物主要是丁烯.

2008 年, Chen 等^[9]将上述催化体系中与苯并咪唑环中氮原子相连的甲基更换为异丙基得到配合物 **5**. 在类

似的催化条件下,铁配合物对乙烯齐聚的催化活性较咪唑氮原子连有甲基时低,产物分布及 α -烯烃选择性与上述体系类似.苯环4位上的氢被甲基取代后,其活性略有提高,可能是引入甲基后,配合物的溶解性增大的缘故.当压力增至3.03 MPa时,配合物的催化活性会提高4倍左右.相应的钴配合物,在 Et_2AlCl 活化下,压力为1.01 MPa时,催化乙烯齐聚活性达 $1.78 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,产物主要是丁烯及少量己烯.

为进一步探讨咪唑环氮原子上取代情况对催化剂性能的影响,2009年,Xiao等^[10,11]采用新的合成策略,以2,6-二- β -酮酸酯和邻苯二胺为原料,通过缩合以及脱羧等步骤直接得到2-苯并咪唑-6-乙酰基吡啶,进一步与含不同取代基的芳胺作用,合成了苯并咪唑环中氮原子上无取代的配体及相应的铁(II)、钴配合物**6** (Scheme 3),其晶体结构与配合物**1**类似.在1.01 MPa和MAO

Scheme 3

活化下,铁配合物催化乙烯齐聚活性达 $2.62 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,比同系配合物**1**和**5**均高, α -烯烃选择性大于97%.配合物催化活性随着邻位取代基R¹位阻的增大而提高,但长链产物($\geq \text{C}_{10}$)的含量降低.当R¹为卤素时,其催化活性比烷基时要低.在MAO活化时,取代基的影响结果与MAO活化所表现出来的规律类似.

钴配合物在1.01 MPa和MAO活化下,催化乙烯齐聚反应活性为 $1.51 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,较同配体的铁配合物低一个数量级,产物以C₄和C₆为主.配合物催化活性随着邻位取代基R¹位阻的增大而降低.当R¹为卤素时,其催化活性比烷基时要低.

在此基础上,Zhang等^[12]采用类似的方法,合成了苯并咪唑的苯环上有取代基的铁配合物**7**,在3.03 MPa和MAO活化下,当取代基R为甲基和氯时,催化乙烯齐聚活性分别为 3.03×10^6 和 $2.82 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,产物分布及 α -烯烃选择性与配合物**6**类似.

另外,Hao等^[13]研究了2-苯并咪唑-6-芳亚胺乙基吡啶铁(III)配合物**8**,在1.01 MPa和MAO活化下,其催化乙烯齐聚活性达 $5.38 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,产物从C₄~C₂₈分布, α -烯烃选择性大于97%.芳亚胺乙基苯环上取代基对催化性能的影响规律与其铁(II)配合物**1**类似^[4].

在吡啶二亚胺铁、钴催化模型的启发下,Sun课题组^[14]合成了2-亚氨基-1,10-菲咯啉铁配合物催化模型.该配合物对乙烯齐聚具有很高的催化活性($4.91 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).在此基础上,2008年,Zhang等^[15]合成了2-苯并咪唑-1,10-邻菲咯啉铁、钴配合物**9** (Scheme 4).经X射线单晶衍射分析,发现该类铁配合物呈现出变形的八面体结构或变形的三角双锥结构,苯并咪唑环与邻菲咯啉稠环几乎共面.在3.03 MPa乙烯压力和MAO活化下,铁配合物对乙烯齐聚表现出很高的催化活性

(表2), 产物主要是丁烯. 钴配合物催化乙烯齐聚活性最高可达 $2.32 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物以丁烯和己烯为主. 邻菲啰啉环的9位上引入甲基后, 配合物催化活性降低. 而苯并咪唑中氮原子上引入烷基取代基, 配合物催化活性和 α -C₄ 选择性均降低. 由于距离金属中心较远, R² 的体积效应对配合物催化性能影响不大.

Scheme 4

表2 配合物 9a~9j 催化乙烯齐聚反应情况^a

Table 2 Oligomerization of ethylene with complex 9a~9j

Complex	R ¹	R ²	Activ- ity ^b	Oligomer distribution ^c /%		α -C ₄ /%
				C ₄ /ΣC	C ₆ /ΣC	
9a	Me	H	10.2	95.6	4.4	95.0
9b	Me	Me	7.55	92.1	7.9	84.4
9c	Me	Et	6.23	93.6	6.4	86.0
9d	Me	<i>i</i> -Pr	6.06	94.6	5.4	85.1
9e	Me	Bn	8.37	94.2	5.8	81.6
9f	H	H	35.1	95.0	5.0	92.0
9g	H	Me	10.7	93.2	6.8	82.2
9h	H	Et	9.17	95.3	4.7	80.7
9i	H	<i>i</i> -Pr	9.22	93.2	6.8	78.4
9j	H	Bn	7.15	92.9	7.1	75.3

^a Conditions: 5 μmol of catalyst; Al(MMAO)/Fe=1000; 3.03 MPa of ethylene; 20 °C; 30 min; 100 mL of toluene. ^b In units of $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$. ^c Determined by GC.

从结构上分析, 喹啉可以看作苯并吡啶, 受到吡啶二亚胺铁、钴催化模型的启发, Sun 课题组^[16]合成了含喹啉杂环的催化模型. 在此基础上, Xiao 等^[17]合成了 2-芳亚胺基-8-苯并咪唑基喹啉三齿铁(II)、钴配合物 **10** (Scheme 5). 在 3 MPa 和 MAO 活化下, 铁配合物催化乙烯聚合活性达 $6.53 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物分子量高 ($1.59 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 且分布较宽 (4.0~19.0). 当 R¹ 为烷基时, 随着取代基位阻的增大, 配合物催化活性升高. 这是因为位阻大的取代基能够保护活性种, 使其寿命延长. 苯环 4 位引入甲基后, 配合物溶解度增大, 其催化活性相应提高. 当 R¹ 取代基为卤素时, 其催化活性较 R¹ 为烷基时低. 钴配合物在相同条件下, 催化乙烯聚合

活性达 $4.05 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物分子量最高为 $1.23 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子量分布为 4.0~14.7. 取代基对其催化活性的影响规律与同配体的铁配合物相似.

Scheme 5

2011 年, Xiao 等^[18]还以喹啉衍生物、邻苯二胺等为原料经过缩合成环、烷基化等步骤合成了 8-苯并咪唑基喹啉二齿配体及相应的铁、钴配合物 **11** (Scheme 6). 在 3.03 MPa 和 MAO 活化下, 铁配合物 **11** (M=Fe) 催化乙烯聚合活性达 $6.81 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 分子量高达 $6.46 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子量分布较宽 (3.9~28). 由于 R² 距离金属活性中心较远, 位阻效应对配合物催化活性的影响不如电子效应明显. R² 取代基的给电子能力越强, 其催化活性越低, 这主要是由于富电子活性种不利于乙烯的插入. 而 R¹ 取代基距离金属活性中心较近, 体积效应和电子效应对其催化活性均有较大影响, 配合物催化活性按如下顺序 Me>Ph>*i*-Pr>Et 依次降低.

Scheme 6

在 1.01 MPa 和 MAO 活化下, 钴配合物 **11** (M=Co)^[19] 对乙烯齐聚反应活性为 $3.13 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, 产物从 C₄ 到 C₁₈ 分布, 符合 Schulz-Flory 规则, α -烯烃选择

性大于 95%。取代基对催化性能的影响与其铁配合物略有不同, 带不同 R^1 取代基的活性顺序是 $i\text{-Pr} > \text{Et} > \text{Ph} > \text{Me}$ 。当压力增至 3.03 MPa 时, 对乙烯聚合反应的催化活性达 $1.1 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, 产物分子量高达 $14.3 \sim 28.1 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子量分布窄(2.6~5.4)。

2008 年, Tarte 等^[20]合成了几种新型的非螯合苯并咪唑钴配合物 **12**~**14**, 在 MAO 活化下, 对乙烯聚合催化活性很低, 然而在固体改性甲基铝氧烷(sMMAO)活化下, 其催化活性高 $3.9 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

2 含有苯并咪唑衍生物的镍配合物

2007 年, Hao 等^[21]合成了 2-苯并咪唑-6-芳亚胺乙基吡啶镍配合物 **15**, 其合成过程见 Scheme 1。在 3.03 MPa 和 Et_2AlCl 活化下, 催化乙烯齐聚活性高达 $5.87 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, 产物包括丁烯、己烯和少量辛烯。芳环上卤素取代的配合物催化活性明显高于烷基取代的配合物。这是因为吸电子基团使中心金属配位能力增强, 从而催化剂活性提高。另外, 随着取代基位阻的减小, 配合物催化活性变小。当向催化系统中加入 10 倍等物质的量的 PPh_3 时, 其催化活性提高 5 倍左右, C_6 和 C_8 的含量也会相应提高。

2008 年, Chen 等^[9]合成了苯并咪唑环中氮原子上连有异丙基的镍配合物 **16**, 在类似条件下, 催化乙烯齐聚活性为 $1.74 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

$R^1 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Cl}; R^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Br}$

2010 年, Xiao 等^[22]详细研究了苯并咪唑环中氮原子上无取代基的镍配合物 **17** 对乙烯齐聚的催化情况。在 1.01 MPa 和 Et_2AlCl 活化下, 活性高达 $3.21 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 反应产物以丁烯和己烯为主。溴化镍配合物比氯化镍配合物的催化活性稍高, 这可能是由于溴化镍配合物溶解度较大的缘故。当加入 20 倍等物质的量的 PPh_3 后, 配合物催化活性会提高 3~4 倍, 己烯和辛烯的含量也略有提高。

$R^1 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Cl}; R^2 = \text{H}, \text{Me}; X = \text{Cl}, \text{Br}$

在此基础上, Chen 等^[23]通过在苯并咪唑的苯环上引入氯原子, 合成了镍配合物 **18**。类似条件下, 对乙烯齐聚催化活性为 $2.59 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。换用 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 作为助催化剂, 其催化活性提高至 $1.35 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物以丁烯和己烯为主, α -烯烃的选择性大于 99%, 体现了助催化剂在乙烯聚合反应中的重要作用。

$R^1 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Cl}; R^2 = \text{H}, \text{Me}; X = \text{Cl}, \text{Br}$

Zhang 等^[24]以取代 1,10-邻菲罗啉及邻苯二胺为起始原料, 经过环化、烷基化等步骤合成了 2-苯并咪唑-1,10-邻菲罗啉配体及其镍配合物 **19** (Scheme 7)。在 3.03 MPa 和 Et_2AlCl 活化下, 催化乙烯齐聚活性高达 $1.27 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物以丁烯和己烯为主, 1-丁烯的选择性高达 90.5%。邻菲罗啉环上无取代($R^1 = \text{H}$)时比甲基取代($R^1 = \text{CH}_3$)表现出较高的催化活性和较低的 1-丁烯选择性。而苯并咪唑环上的 R^2 烷基取代基位阻使配合物的催化活性降低。在催化体系中加入 PPh_3 后, 催化剂活性提高, 但 1-丁烯的选择性会显著降低($\leq 26.7\%$)。

Scheme 7

酰胺类衍生物是合成金属配合物的重要中间体之一, 在形成配合物的过程中可以表现出不同的配位模式, 酰胺类衍生物与苯并咪唑构成的配体对金属的适应性强, 能与金属结合生成多种功能性配合物. 2009 年, Wang 等^[25,26]以 2-甲基-8-氨基喹啉和取代羧酸为起始原料, 经过酰胺化、环化、烷基化等步骤合成了含有酰胺基团的三齿配体及其镍配合物 **20** (Scheme 8). 在 1.01

Scheme 8

MPa 和 Et₂AlCl 活化下, 配合物 **20** 对乙烯齐聚的催化活性为 $6.4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物以丁烯和己烯为主. 取代基对配合物催化活性有很大影响: R¹ 和 R² 为卤素时, 其活性较低; 随着 R³ 体积的增大, 配合物活性降低, 这与之前的报道结果相同^[4,9,11].

该研究组还以 2-甲基-8-氨基喹啉和邻苯二胺为原料, 经过环化、烷基化、羰基的亚胺化等过程, 合成了镍配合物 **21** (Scheme 9). 相同条件下, 其催化乙烯齐聚活性为 $7.63 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物以丁烯和己烯为主. 配体 **v** 水解后和取代的苯甲醛作用, 最终得到配合物 **22**, 该配合物催化乙烯齐聚催化活性为 $7.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 当芳亚胺乙基上的取代基为卤素时, 其催化活性会降低, 但对产物分布和 1-丁烯的选择性无明显影响.

Scheme 9

He 等^[27]合成了 2-苯并咪唑-*N*-苯基喹啉-8-甲酰胺镍配合物 **23**, 在 1.01 MPa 和 Et₂AlCl 活化下, 催化乙烯齐聚活性达 $4.78 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. 当加入 25 倍等物质的量的 PPh₃ 时, 催化活性可提高至 $2.51 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. 值得注意的是, 该配合物对降冰片烯的聚合也有很好的催化作用, 在 MAO 活化下, 活性高达 $4.16 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

2005 年, Du 等^[28]合成了 2-芳亚胺乙基苯并咪唑镍配合物 **24**, 在 101 kPa 和 MAO 活化下, 催化乙烯齐聚活性为 $2.35 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物从 C_4 到 C_{18} 分布。

2007 年, Shi 等^[29]合成了一系列取代的 2-苯并咪唑-苯酚镍配合物 **25**, 在 Et_2AlCl 活化下, 其催化乙烯齐聚活性为 $3.39 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物主要是丁烯和己烯。该配合物在催化乙烯齐聚过程中, 对线形 α -烯烃的选择性较低, 这可能是由于 β -H 的消除反应或链转移引起的 1-丁烯异构化作用的结果。当加入 10 倍等物质的量的 PPh_3 时, 其催化乙烯齐聚反应活性达 $1.6 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

非整合结构的化合物具有相对开放的结构, 引起了人们广泛的关注。Tarte 等^[30]合成了一系列非整合的单齿镍化合物 **26**, 在 MAO 活化下, 对降冰片烯聚合表现出

很高的催化活性 ($1.68 \times 10^9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 这是目前催化体系中能达到的最高活性, 产物分子量达 $5.35 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该类催化剂表现出的高活性可能是由于金属和单齿配体的整合结构空间与降冰片烯的插入反应所需空间能够较好匹配的缘故, 类似于“锁和钥匙”的关系。该结果表明: 非整合体和镍原子中心周围更开放的结构会降低反应中过渡态的能垒, 使催化剂活性提高。

$R^1 = \text{Me, 2-methoxyphenyl, 2,6-difluorophenyl}$
 $R^2 = \text{H, 2-methoxyphenyl, 2,6-difluorophenyl}$

Liu 等^[31]合成了 2-苯并咪唑-8-乙氧基喹啉镍配合物 **27**, 在 1.01 MPa 和 Et_2AlCl 活化下, 对乙烯齐聚反应的催化活性达 $4.29 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物以 C_4 和 C_6 为主。由于该配合物的乙氧基(醚键)增强了配合物的溶解度, 缩小了氯化物和溴化物的溶解度差异, 溴化物的催化活性较氯化物略低, 这之前报道^[22]的结果不同。

$R^1 = \text{Me, Et, } i\text{-Pr; } R^2 = \text{H, Cl; } X = \text{Cl, Br}$

3 含有苯并咪唑的铬配合物

2005 年, Tomov 等^[7]合成了 2,6-二苯并咪唑基吡啶铬配合物 **28**, 在 MAO 活化下, 对乙烯齐聚的催化活性高达 $5357 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 对线性 α -烯烃的选择性达 98.5%, 产物分布符合 Schulz-Flory 规则。在聚合过程中加入 1-壬烯, 利用气相色谱观察产物分布的情况, 推测该反应的机理(Scheme 10): 如果产物碳原子数为偶数, 表明反应按照 path A 进行; 如果产物碳原子数为奇数, 则表明反应按照 path B 进行。2009 年, Tomov 等^[32]进一步通过色谱、质谱等分析 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{D}_4$ (混合比 1:1) 的“共聚”所产生的“共聚物”中同位素峰的分布情况来判断链增长是按照“金属环”(metallacyclic)机理, 还是 Cossee 型机理进行的。结果表明, 2,6-二苯并咪唑基吡啶铬配合物催化乙烯反应是按照“金属环”型链增长机理进行的, 而吡啶二亚胺钴铁等配合物催化乙烯反应则是按照 Cossee 型链增长机理进行的。

Scheme 10

Tomov 等^[33]还合成了二苯并咪唑甲基亚胺铬配合物 **29**, 在 MAO 活化下催化乙烯齐聚反应活性达 $107300 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 对 α -烯烃的选择性为 99%, 产物分布为 C_{4n} (C_8, C_{12}, C_{16} , etc.) 的含量大于 C_{4n+2} (C_{10}, C_{14}, C_{18} , etc.).

29

2006 年, Zhang 等^[34]以 2,6-吡啶二甲酸和带不同取代基的邻苯二胺为原料, 经过缩合、烷基化等反应合成了一系列取代的 2,6-二苯并咪唑基吡啶铬配合物 **30** (Scheme 11), X 射线单晶衍射分析表明, 配体、氯原子与铬原子配位呈现出变形的八面体构型, 吡啶环与苯并咪唑环几乎共面. 该类配合物在 1.01 MPa 和 MAO 活化下催化乙烯聚合, 活性最高达 $2.37 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 对 α -烯烃的选择性在 90% 以上(表 3). 苯并咪唑环中氮原子上的氢被烷基取代后, 催化活性会明显降低, 但聚合物分子量增大了 2 个数量级(达 $145000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). 这与 2-苯并咪唑-6-芳亚胺乙基铁配合物 **1**, **5** 和 **6** 中苯并咪唑环中氮原子上的取代情况对配合物催化性能的影响规律类似^[4,9,11]. 而在 Et_2AlCl 活化下, 该配合物表现为中等催化活性, 得到分子量(M_w)高($1.69 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 分子量分布宽(7.55~30.4)的聚合物. 该结果为研究苯并咪唑类配合物催化乙烯聚合反应中取代基对催化活性的影响规律提供了参考.

$R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{H, Me}; R^3 = \text{H, Me, Et, CH}_2\text{Ph}$

Scheme 11

表 3 配合物 **30a~30h** 催化乙烯聚合反应情况^a
Table 3 Polymerization of ethylene with complex **30a~30h**

Complex	R^1	R^2	R^3	Activity ^b	α -Olefin/%
30a	H	H	H	23.70	95.8
30b	Me	H	H	8.20	100
30c	Me	Me	H	2.77	100
30d	H	H	Me	3.82	98.5
30e	Me	H	Me	0.56	100
30f	Me	Me	Me	1.40	94.5
30g	Me	Me	Et	0.67	97.0
30h	Me	Me	CH_2Ph	0.58	100

^a Conditions: 2 μmol of catalyst; 1.01 MPa of ethylene; $\text{Al}(\text{MAO})/\text{Cr} = 1000$; 40 $^\circ\text{C}$; 1 h; 100 mL of toluene. ^b In units of $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Cr}) \cdot \text{h}^{-1}$.

Chen 等^[35]合成了苯并咪唑环中氮原子连接异丙基的铬配合物 **31**. 在 1.01 MPa 和 MMAO 活化下, 催化乙烯齐聚活性为 $3.95 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, α -烯烃选择性为 96%, 齐聚产物从 C_4 到 C_{36} 分布. 当 R^1 为卤素时, 催化活性比 R^1 为烷基时高. R^2 处引入甲基后, 催化活性略有提高.

$R^1 = \text{Me, Et, } i\text{-Pr, F, Cl}; R^2 = \text{H, Me}$

在此基础上, Xiao 等^[36]合成了苯并咪唑氮原子上无

取代基的铬配合物 **32**, 苯并咪唑氮原子上的取代情况对催化活性的影响规律与 2,6-二苯并咪唑基吡啶铬配合物 **30**^[34]类似. 配合物 **32** 对乙烯聚合的催化性能与苯并咪唑环中氮原子连有异丙基的同系配合物 **31**^[35]相比有很大变化: 催化活性有较大幅度的提高, 产物中既有齐聚物, 又有较多高聚物产生(表 4). 乙烯压力为 1.01 MPa 时, 配合物催化活性比常压时提高了一个数量级. 随着 R¹ 取代基位阻的增大, 配合物催化活性降低. 这是由于位阻大的取代基对乙烯插入速率有阻碍作用的缘故.

表 4 配合物 **32a**~**32f** 催化乙烯聚合和齐聚反应情况^a

Table 4 Polymerization and oligomerization of ethylene with complex **32a**~**32f**

Complex	R ¹	R ²	Oligomer distribution ^b /%				Polyethylene	
			C ₄	C ₆	≥C ₈	α-Olefin	Activity ^c	Activity ^c
32a	Me	H	18.7	7.9	73.4	95.3	9.2	16.1
32b	Et	H	17.8	6.9	75.3	97.7	7.1	12.1
32c	<i>i</i> -Pr	H	21.1	13.2	65.7	95.7	6.8	8.6
32d	Me	Me	12.7	6.7	84.1	96.5	7.8	20.6
32e	Cl	H	17.1	9.4	73.5	96.9	15.0	20.1
32f	Br	H	22.4	8.2	69.4	96.1	12.5	14.5

^a Conditions: 5 μmol of catalyst; 1.01 MPa of ethylene; Al(MMAO)/Cr = 1500; 100 mL of toluene; 30 min; 20 °C. ^b Determined by GC. ^c In units of 10⁵ g·mol⁻¹(Cr)·h⁻¹.

2011 年, Wang 等^[37]合成了 2-苯并咪唑-*N*-芳基喹啉-8-甲酰胺铬配合物 **33**. 在 1.01 MPa 和 MAO 活化下, 催化乙烯齐聚反应活性高达 1.91 × 10⁷ g·mol⁻¹·h⁻¹, α-烯烃的选择性在 99% 以上, 产物分布符合 Schulz-Flory 规则. 当 R¹ 为烷基时, 其催化活性比 R¹ 为卤素时略高. 而 R² 基团的改变, 对配合物催化性能的影响不大.

4 含有苯并咪唑的钛配合物

金属钛是 Ziegler-Natta 催化剂及 Kaminsky 催化剂的金属中心, 在乙烯聚合催化剂的发展史上扮演着重要角色. Zaher 等^[38]将 2-取代苯并咪唑类配体与 Ti(NMe₂)₄

作用制得钛配合物 **34** 及其二聚物 **35**, 在三异丁基铝和干甲基铝氧烷(TIBA/DMAO)活化下, 对乙烯聚合表现出中等的催化活性(最高为 77.6 g·mmol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹), 产物分子量(M_n)在 7.1~11.1 kg·mol⁻¹ 之间, 分子量分布为 7.1~9.2.

2008 年, Liu 等^[39]以 2-甲酸乙酯-6-苯并咪唑吡啶和活化的取代芳胺为起始原料, 合成了一系列 2-甲酰胺-6-苯并咪唑吡啶钛配合物 **36** (Scheme 12). 在 MAO 活化下, 钛配合物 **36** 对乙烯聚合表现出良好的催化活性. 1.01 MPa 下活性为 5.49 × 10⁶ g·mol⁻¹·h⁻¹, 当乙烯压力增至 3.03 MPa 时, 催化活性达 9.72 × 10⁶ g·mol⁻¹·h⁻¹, 产物分子量在 15.3~28.0 × 10⁴ g·mol⁻¹ 之间, 分子量分布为 6.0~16. 取代基的体积效应对其催化活性的影响不明显, 这可能是由于取代基距离金属中心较远的缘故.

Scheme 12

在已经产业化的限定几何构型的单茂钛配合物催化剂的启发下, 考虑到桥联茂金属催化剂在合成上的困难, 越来越多的学者转向非桥联辅助配体的单茂金属配合物催化剂的研究^[40]. 2008 年, Zuo 等^[41]合成了 2-苯并咪唑基-6-甲酰胺吡啶单茂钛配合物 **37**. 在 3.03 MPa 和 MAO 活化时, 催化活性最高为 1.97 × 10⁷ g·mol⁻¹·h⁻¹. 随着亚胺基团上 R' 体积的增大, 配合物催化活性和聚合物分子量都会降低. 此外, Zuo 等^[42]还合成了亚胺-吡啶酸单茂钛配合物 **38**, 在 MAO 活化下, 催化乙烯聚合活

性达 $5.12 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物分子量达 $614.4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. 值得注意的是, 该催化剂对乙烯和 1-己烯共聚也表现出很高的催化活性 (最高达 $8.32 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 共聚物分子量达 $3290 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. R 为烷基时, 催化活性比 R 为卤素时要高. 戊环中引入甲基后, 催化活性降低, 但产物分子量增加.

37

Cp' = C₅H₅, MeC₅H₄, C₅Me₅
R' = 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl,
2,6-Difluorophenyl, 2,6-Dichlorophenyl, *n*-Butyl

38

R = Me, Et, *i*-Pr, F, Cl
Cp' = C₅H₅, MeC₅H₄

2009 年, Liu 等^[43]以 2-甲基-8-氨基喹啉、对烷基苯甲酸为原料经过酰胺化、环化等过程合成了 2-苯并咪唑基-*N*-苯基喹啉-8-甲酰胺配体, 进一步在 -78°C 及碱性条件下与 Cp'TiCl₃ 作用得到单茂钛配合物 39 (Scheme 13). 在 MAO 活化下, 催化乙烯聚合活性达 $12.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 产物分子量在 $65.4 \sim 148 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间. 由于取代基距离金属中心较远, 取代基对催化剂性能的影响因素主要是其电子效应, 不同基团取代的配合物活

Cp' = C₅H₅, MeC₅H₅, C₅Me₅; R = OMe, Me, H, F, Cl, Br

Scheme 13

性顺序是: OMe > Me > H > halides, 这是因为给电子基团会增加中心金属周围的电子云密度, 使催化剂活性增大. 戊环中引入甲基后, 催化活性降低, 这可能是由于位阻效应降低了单体插入速率的缘故. 另外, 在 MAO 活化下, 该配合物对乙烯和 1-己烯, 乙烯和 1-辛烯共聚也表现出很好的催化活性 (最高为 $8.80 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 可能是 Ti—O 键太稳定, 使得乙烯单体不易插入的缘故, 含氧桥键的二钛配合物 40 对乙烯聚合几乎没有催化活性.

40

2010 年, Sun 等^[44]合成了一系列带不同取代基的 2-苯并咪唑基-*N*-苯基喹啉-8-甲酰胺基单茂钛配合物 41a~41f, 在 MAO 活化下, 对乙烯聚合表现出很高的催化活性 ($5.86 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 此外, 该配合物对乙烯和线性 α -烯烃的共聚也表现出很好的催化性能. 乙烯/1-辛烯共聚活性 (表 5) 和乙烯/1-己烯共聚 (表 6) 相比稍低. 取代基 R¹ 的位阻较大时对催化剂的活性点有更好的保护作用, 因而催化活性较含小位阻取代基的配合物高, 产物分子量也表现出相同的顺序. R² 处引入甲基后,

41a ~ 41f

R¹ = Pr, Et, Me, H, F; R² = H, Me

表 5 配合物 41a~41f 催化乙烯/1-辛烯共聚反应情况^a
Table 5 Copolymerization of ethylene with 1-octene catalyzed by complex 41a~41f

Complex	R ¹	R ²	Activity ^b	M _w ^c (kg·mol ⁻¹)	M _w /M _n ^c
41a	<i>i</i> -Pr	H	4.66	198	4.3
41b	Et	H	4.30	175	4.9
41c	Me	H	4.09	142	2.6
41d	Me	Me	3.98	154	2.9
41e	H	H	3.32	90.0	3.4
41f	F	H	2.50	125	2.4

^a Conditions: 0.5 mmol of catalyst; 1.01 MPa of ethylene; Al(MAO)/Ti = 30000; 80 °C; 10 min; 100 mL of toluene; 5 mL of 1-octene. ^b In units of 10⁶ g·mol⁻¹(Ti)·h⁻¹. ^c Determined by GPC.

中心金属的电子密度增加, 使配合物更加稳定, 活性增强。

表 6 配合物 41a~41f 催化乙烯/1-己烯共聚反应情况^a

Table 6 Copolymerization of ethylene with 1-hexene catalyzed by complex 41a~41f

Complex	R ¹	R ²	Activity ^b	$M_w^c/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	M_w/M_n^c
41a	<i>i</i> -Pr	H	3.40	125	3.1
41b	Et	H	3.34	90.1	2.4
41c	Me	H	3.12	66.4	2.9
41d	Me	Me	3.16	61.6	5.3
41e	H	H	2.38	51.5	2.8
41f	F	H	1.98	55.7	3.2

^a Conditions: 0.5 mmol of catalyst; 1.01 MPa of ethylene; Al(MAO)/Ti = 30000; 80 °C; 10 min; 100 mL of toluene; 5 mL of 1-hexene. ^b In units of $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$. ^c Determined by GPC.

5 含有苯并咪唑的其它金属配合物

Stibrany 等^[45,46]合成了二苯并咪唑铜配合物 42, 在 MAO 活化下, 可催化乙烯均聚、丙烯酸叔丁酯(*t*-BA)均聚以及 *t*-BA 与乙烯的共聚反应。该配合物催化乙烯聚合可以得到线形高密度聚乙烯, 熔点(T_m)超过 135 °C; 催化 *t*-BA 均聚得到分子量高($M_w=8.5\times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)且分布窄(1.6~2.2)的聚合物, 产物规整度与自由基聚合产物明显不同; 催化乙烯与 *t*-BA 共聚反应, 产物分子量达 $8.9\times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分子量分布为 2.0~2.2, 支化度较低。

X = CHOH, CH₂, 2,2-biphenyl
R = CH₃, CH₂CH₃, (CH₂)₃, (CH₂)₇CH₃

2013 年, Xiao 等^[47]在以前工作的基础上, 合成了 2-苯并咪唑基-6-芳亚胺乙基吡啶锌配合物 43。X 射线单晶衍射的结果表明, 其分子构型与前面同系列的铁、钴及镍配合物 6 和 17 类似^[11,22]。该配合物对苯乙烯聚合表现出中等催化活性, 最高可达 $1.33\times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 产物的相对分子量(M_n)为 1~2 万, 分子量分布较窄($M_w/M_n<1.8$)。催化剂对苯乙烯聚合的催化活性随着取代基体积增大而降低, 而聚合物分子量只是略有增加。这是由于较大的取代基位阻较大, 不利于苯乙烯单体与中心金属配位形成活性中间体, 故活性相对较低, 但是位阻变大也在一定程度上阻止了链转移的发生, 使聚合物分子量略有增加。

R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂

6 结束语

综上所述, 含苯并咪唑衍生物的金属配合物对乙烯齐聚及聚合表现出较好的催化性能, 已经受到越来越多的关注。催化剂的性能除了取决于配合物自身的结构因素外, 还与反应温度、体系压力、助催化剂的种类及用量等外界因素有关。在过渡金属功能配合物催化乙烯齐聚和聚合反应中, 取代基的电子效应和位阻效应等因素对其性能的影响规律还在进一步深入研究中, 尚未形成统一的普遍性的结论。相信在广大化学工作者的不懈努力下, 人们对乙烯聚合反应中配合物结构与其性能之间构效关系的认识会越来越深刻, 同时会有越来越多的含苯并咪唑衍生物的功能配合物被合成出来, 一些性能优良的催化剂会在实际生产中得到广泛应用。

References

- [1] Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 428.
- [2] Rosalinda, C.; Angelina, F. P.; Edgar, M.; Fabiola, T.; Horacio, L. S.; Noráh, B. B. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1979.
- [3] Zhu, G. M.; Yang, L. Y.; Cui, D. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 495 (in Chinese).
(朱观明, 杨柳阳, 崔冬梅, 有机化学, **2014**, 34, 495.)
- [4] Sun, W. H.; Hao, P.; Zhang, S.; Shi, Q. S.; Zuo, W. W.; Tang, X. B. *Organometallics* **2007**, 26, 2720.
- [5] Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.
- [6] 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.
- [7] Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10166.
- [8] Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2221.
- [9] Chen, Y. J.; Hao, P.; Zuo, W. W.; Gao, K.; Sun, W. H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1829.
- [10] Xiao, L. W.; Zhang, M.; Sun, W. H. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2011**, 27, 228.
- [11] Xiao, L. W.; Gao, R.; Zhang, M.; Li, Y.; Cao, X. P.; Sun, W. H. *Organometallics* **2009**, 28, 2225.
- [12] Zhang, L. P.; Hou, X. H.; Yu, J. G.; Chen, X.; Hao, X.; Sun, W. H. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 379, 70.
- [13] Hao, P.; Chen, Y. J.; Xiao, T. P. F.; Sun, W. H. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 90.
- [14] Sun, W. H.; Jie, S.; Zhang, S.; Zhang, W.; Song, Y.; Ma, H.; Chen, J.; Wedeking, K.; Fröhlich, R. *Organometallics* **2006**, 25, 666.
- [15] Zhang, M.; Hao, P.; Zuo, W. W.; Jie, S. Y.; Sun, W. H. *J. Or-*

- ganomet. Chem. **2008**, 693, 483.
- [16] Zhang, S.; Sun, W. H.; Xiao, T.; Hao, X. *Organometallics* **2010**, 29, 1168.
- [17] Xiao, T. P. F.; Zhang, S.; Li, B. X.; Hao, X.; Redshaw, C.; Li, Y. S.; Sun, W. H. *Polymer* **2011**, 52, 5803.
- [18] Xiao, T. P. F.; Zhang, S.; Kehr, G.; Hao, X.; Erker, G.; Sun, W. H. *Organometallics* **2011**, 30, 3658.
- [19] Xiao, T. P. F.; Hao, P.; Kehr, G.; Hao, X.; Erker, G.; Sun, W. H. *Organometallics* **2011**, 30, 4847.
- [20] Tarte, N. H.; Woo, S. I.; Cui, L. Q.; Gong, Y. D.; Hwang, Y. H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 729.
- [21] Hao, P.; Zhang, S.; Sun, W. H.; Shi, Q. S.; Adewuyi, S.; Lu, X. M.; Li, P. Z. *Organometallics* **2007**, 26, 2439.
- [22] Xiao, L. W.; Zhang, M.; Gao, R.; Cao, X. P.; Sun, W. H. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, 109.
- [23] Chen, X.; Zhang, L. P.; Yu, J. G.; Hao, X.; Liu, H.; Sun, W. H. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 370, 156.
- [24] Zhang, M.; Zhang, S.; Hao, P.; Jie, S. Y.; Sun, W. H.; Li, P. Z.; Lu, X. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3816.
- [25] Wang, K. F.; Shen, M.; Sun, W. H. *Dalton Trans.* **2009**, 4085.
- [26] Wang, K. F.; Gao, R.; Hao, X.; Sun, W. H. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1730.
- [27] He, F.; Hao, X.; Cao, X. P.; Redshaw, C.; Sun, W. H. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 712, 46.
- [28] Du, J. L.; Li, L. J.; Li, Y. F. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 246.
- [29] Shi, Q. S.; Zhang, S.; Chang, F.; Hao, P.; Sun, W. H. *C. R. Chim.* **2007**, 10, 1200.
- [30] Tarte, N. H.; Cho, H. Y.; Woo, S. I. *Macromolecules* **2007**, 40, 8162.
- [31] Liu, H.; Zhang, L. P.; Chen, L. Q.; Redshaw, C.; Li, Y.; Sun, W. H. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2614.
- [32] Tomov, A. K.; Gibson, V. C.; Britovsek, G. J. P.; Long, R. J.; Martin van, M.; Jones, D. J.; Tellmann, K. P.; Chirinos, J. J. *Organometallics* **2009**, 28, 7033.
- [33] Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; Elsegood, M. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7704.
- [34] Zhang, W. J.; Sun, W. H.; Zhang, S.; Hou, J. X.; Wedeking, K.; Schultz, S.; Fröhlich, R.; Song, H. B. *Organometallics* **2006**, 25, 1961.
- [35] Chen, Y. J.; Zuo, W. W.; Hao, P.; Zhang, S.; Gao, K.; Sun, W. H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 750.
- [36] Xiao, L. W.; Zhang, M.; Sun, W. H. *Polyhedron* **2010**, 29, 142.
- [37] Wang, D.; Liu, S. F.; Zeng, Y. N.; Sun, W. H.; Redshaw, C. *Organometallics* **2011**, 30, 3001.
- [38] Zaher, D.; Tomov, A. K.; Gibson, V. C.; White, A. J. P. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3889.
- [39] Liu, S. F.; Zuo, W. W.; Zhang, S.; Hao, P.; Wang, D.; Sun, W. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 3411.
- [40] Huang, W.; Zhang, W. J.; Sun, W. H. *Polym. Bull.* **2011**, 10, 63 (in Chinese).
(黄伟, 张文娟, 孙文华, 高分子通报, **2011**, 10, 63.)
- [41] Zuo, W. W.; Zhang, S.; Liu, S. F.; Liu, X. J.; Sun, W. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 3396.
- [42] Zuo, W. W.; Zhang, M.; Sun, W. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 357.
- [43] Liu, S. F.; Yi, J. J.; Zuo, W. W.; Wang, K. F.; Wang, D.; Sun, W. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 3154.
- [44] Sun, W. H.; Liu, S. F.; Zhang, W. J.; Zeng, Y. N.; Wang, D.; Liang, T. L. *Organometallics* **2010**, 29, 732.
- [45] Stibrany, R. T.; Schulz, D. N.; Kacker, S.; Patil, A. O.; Baugh, L. S.; Rucker, S. P.; Zushma, S.; Berluche, E.; Sissano, J. A. *Macromolecules* **2003**, 36, 8584.
- [46] Baugh, L. S.; Sissano, J. A.; Kacker, S.; Berluche, E.; Stibrany, R. T.; Schulz, D. N.; Rucker, S. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1817.
- [47] Xiao, L. W.; Jing, X. M.; Kong, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1828 (in Chinese).
(肖立伟, 景学敏, 孔洁, 有机化学, **2013**, 33, 1828.)

(Qin, X.)