

钴配合物在烯烃聚合中的应用

付联荣 王艳冰 姜 辉* 郝新奇* 宋毛平

(郑州大学化学学院 郑州 450001)

摘要 聚烯烃材料年产量巨大,用途广泛,与人类生产生活密切相关。聚烯烃研究领域的核心在于催化剂,催化剂的性能往往决定了聚烯烃的性质。因此,高性能的催化剂设计与合成成为研究的一大热点。随着科技工作者的不懈努力,大量的催化剂相继问世。其中钴配合物是一类十分重要的烯烃聚合催化剂,它能够用于催化多种单体聚合。这些钴配合物结构丰富,配位原子种类多样(例如 N、O、P、S 等),且合成简便。因此,通过对催化剂结构进行精确调控,可以实现提高其催化活性、调整聚合物的微观结构、改善聚合物的宏观性能等目的。综述了钴配合物在乙烯、共轭二烯、降冰片烯、丙烯酸酯等常见单体均聚中的应用,并从结构的角将钴配合物进行了分类。此外,还详细讨论了催化剂结构、助催化剂、反应温度等因素对催化剂活性、聚合物分子量以及聚合物微观结构等性质的影响,期望为钴配合物的设计与合成提供参考。

关键词 钴配合物; 乙烯; 共轭二烯; 降冰片烯; 丙烯酸酯

Applications of Cobalt Complexes in Olefin Polymerization

Fu, Lianrong Wang, Yan-Bing Jiang, Hui* Hao, Xin-Qi* Song, Mao-Ping

(College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Polyolefin materials have huge annual output and wide applications, which are closely related to human production and life closely. The core of polyolefin research lies in the catalyst, the performance of which often determines the properties of polyolefins. Therefore, the design and synthesis of high-performance catalyst have become a hot research topic, and a large number of catalysts have come out. Cobalt complexes are very important kind of olefin polymerization catalysts, which can be used to catalyze a variety of monomer polymerization. These cobalt complexes are structure diversity and have a variety of coordination atoms (such as, N, O, P, S etc.), and the synthesis is relatively simple. Therefore, the structure of the catalyst can be precisely regulated to improve the catalytic activity, adjust the microstructure of the polymer, and improve the macroscopic properties of the polymer. In this paper, the applications of cobalt complexes in homopolymerization of ethylene, conjugated dienes, norbornene, acrylates and other common monomers are reviewed, and the cobalt complexes are classified from the perspective of structure. What's more, the effects of catalyst structure, temperature, cocatalyst on catalyst activity, polymer molecular weight and polymer microstructure are discussed in detail. It is expected to provide a reference for the design and synthesis of cobalt complexes in the future.

Keywords cobalt complexes; ethylene; conjugated dienes; norbornene; acrylates

聚烯烃材料应用广泛,深入人类生产生活的方方面面,在薄膜、管材、电子、航空和军事等各个方面都有着重要的应用。聚合所用的单体不同,所得聚合物性质不同,其应用领域也不尽相同。

乙烯单体齐聚/聚合时能生成聚乙烯或乙烯低聚物(图1)。聚乙烯在所有聚烯烃材料中占据重要地位,其年

产量占有聚烯烃材料年产量的一半以上^[1]。而乙烯低聚物同样是一种重要的化工原料,它可以用于生产润滑油、表面活性剂、粘合剂等产品^[2]。钴配合物是一类十分重要的烯烃聚合催化剂,钴配合物在催化乙烯齐聚或聚合生成 α -烯烃和高度线性的聚乙烯等方面具有独特的优势。

* Corresponding authors. E-mail: jiangh@zzu.edu.cn; xqhao@zzu.edu.cn

Received April 14, 2022; revised July 30, 2022; published online August 17, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21803059, U1904212, U2004191), the Natural Science Foundation of Henan Province (Nos. 202300410477, 222300420294) and the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2020M672260).

国家自然科学基金(Nos. 21803059, U1904212, U2004191)、河南省自然科学基金(Nos. 202300410477, 222300420294)和中国博士后基金(No. 2020M-672260)资助项目。

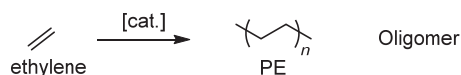


图1 乙烯齐聚/聚合方程式

Figure 1 Oligomerization/polymerization of ethylene

共轭二烯是一类十分重要烯烃聚合单体, 聚共轭二烯在现代社会应用广泛. 聚合时所用单体主要是丁二烯(BD)和异戊二烯(IP)两种, 其聚合反应方程式如图 2 所示. 异戊二烯发生聚合时, 可能形成四种基本的微观结构, 而单体为丁二烯时, 则形成三种结构. 聚共轭二烯的微观结构很大程度上决定了聚合物的性能^[3-5]. 在共轭二烯聚合中, 钴配合物具有较高的催化活性, 并且通过对催化剂结构进行设计, 能够高选择性地催化共轭二烯聚合.

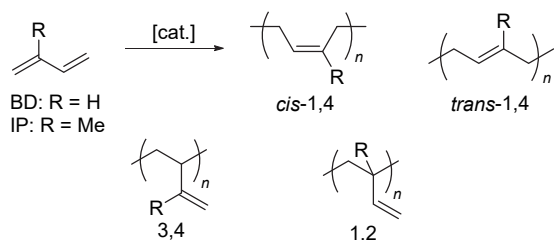


图2 共轭二烯的聚合

Figure 2 Polymerization of conjugated dienes

降冰片烯(NBE)单体可以发生多种类型的聚合方式. 在本文中我们仅对其发生配位聚合的情况进行讨论, 降冰片烯的结构及聚合方程式如图 3 所示. 降冰片烯在钴配合物的催化下, 通常生成较高分子量的聚合物.

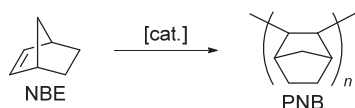


图3 降冰片烯的聚合

Figure 3 Polymerization of norbornene

丙烯酸酯类单体通常有丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸叔丁酯(*t*-BA)等, 这些单体的结构及聚合方程式如图 4 所示. 由于钴较弱的 Lewis 酸性, 钴配合物对酯基等极性官能团具有较高的耐受性, 因此钴配合物能够应用于催化丙烯酸酯类单体聚合.

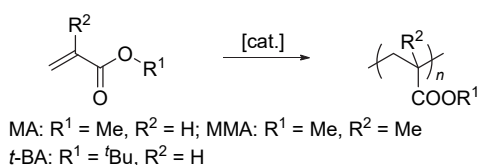


图4 丙烯酸酯类单体的聚合

Figure 4 Polymerization of acrylates

自上个世纪齐格勒-纳塔催化剂^[6](Z-N 催化剂)发现以来, 聚烯烃行业进入了突飞猛进的发展阶段. 当前, 世界上 90%以上的聚烯烃生产, 仍依赖于齐格勒-纳塔催化剂. 然而, 此类催化剂也存在一定的局限性, 例如: 存在多活性位点中心, 结构不明确, 所得聚合物微观结构不可控, 聚合物分子量分布宽等诸多缺点.

随后, 均相单活性中心的茂金属催化剂和非茂金属催化剂相继出现. 与 Z-N 催化剂相比, 均相催化剂结构明确, 聚合物分子量分布窄, 微观结构可控^[7]. 这些均相催化剂涉及的金属类型种类多样, 包括钛、锆、铪等前过渡金属及铁、钴、镍、钨等后过渡金属^[8-11]. 茂金属催化剂通常具有较高的催化活性, 所得聚合物分子量分布窄, 还具有优异的共聚性能, 但此类催化剂通常较为昂贵, 合成较为困难, 且难以结构修饰. 非茂金属催化剂结构修饰相对简便, 种类多样. 在众多金属催化剂中, 钴催化剂是十分重要的一类, 钴金属廉价易得, 其配合物性质稳定, 能够催化多种单体聚合. 因此, 钴催化剂在近几年来发展迅速, 越来越受到研究人员的青睐, 催化剂种类也十分丰富^[12].

在此, 综述了钴配合物在烯烃聚合中的相关应用, 并分别从一些常见的单体(如乙烯、共轭二烯、降冰片烯和丙烯酸酯等)进行介绍, 讨论了不同种类的钴配合物在聚合中的表现.

1 钴配合物催化乙烯齐聚/聚合

钴配合物催化乙烯聚合的研究已经广泛, 这些钴配合物从配位模式上可以大致分为: 单茂钴配合物、双齿钴配合物以及三齿钴配合物, 配位原子以 N 原子居多. 在钴配合物的催化下, 乙烯能够发生齐聚或聚合, 分别得到乙烯低聚物或聚乙烯. 在乙烯聚合中可能发生以下四种过程(图 5)^[13-14], 其中过程 B、D 都能够得到饱和的线性聚乙烯; 不同的是, 过程 B 会导致链终止, 而 D 则是聚合物链增长的过程; 当聚合物链增长到一定程度时, 发生 β -H 消除即过程 A 或 C, 则会产生含有乙烯基链端的聚乙烯. 而在乙烯齐聚过程中 β -H 消除速率较快, 导致链在较短的情况下便发生链终止, 因此产物分子量较低, 最终得到乙烯低聚物.

1.1 单茂钴配合物

相比于前过渡金属, 茂金属钴配合物一般活性较低, 所以茂金属钴配合物在烯烃聚合领域研究相对较少.

1985 年, Brookhart 等^[15]报道了阳离子型单茂钴配合物 1(图 6), 该配合物在无需助催化剂的情况下, 能够催化乙烯聚合, 尽管得到的聚乙烯分子量分布(PDI)较窄, 但其活性不高. 2003 年, 他们通过在配体上引入 S

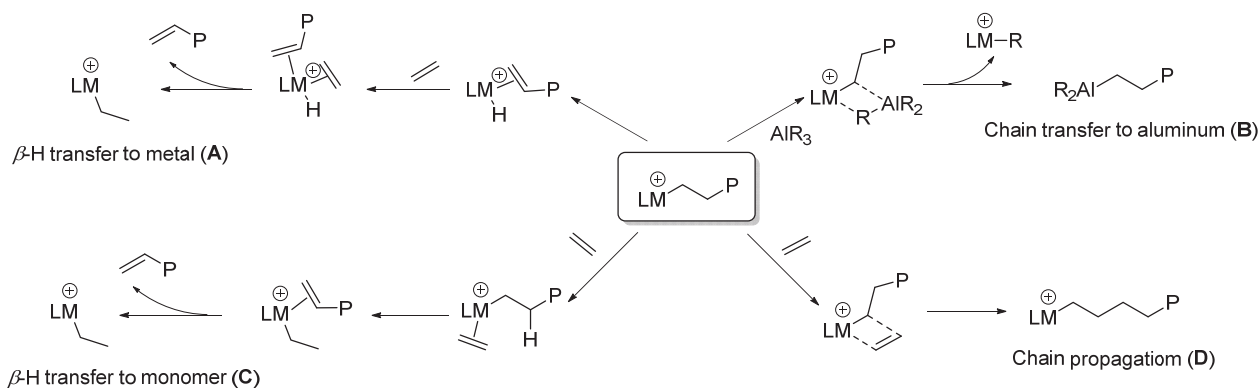


图5 乙烯聚合的可能机理
Figure 5 Possible mechanism of ethylene polymerization

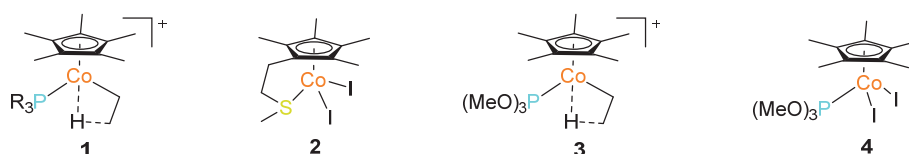


图6 单茂钴配合物
Figure 6 Half-cobaltocene complexes

原子, 制备了中性钴配合物 **2**, S 原子的引入使得配合物催化活性得到提高^[16]. 2019 年, Guironnet 等^[17]利用单茂钴配合物 **3** 为催化剂, 硅烷或硅氧烷为链转移试剂, 成功地制备了末端硅基化的功能化聚乙烯材料. 然而, 得到的聚合物分子量较低. 2021 年, Nozaki 等^[18]利用钴配合物 **4** 为催化剂, MMAO(改性甲基铝氧烷)(Al/Co=340) 为助催化剂, 乙烯压力为 2.5 MPa, 在氯苯中实现了乙烯和丙烯酸甲酯(MA)的嵌段共聚, MA 的摩尔插入率最高可达 17.5%.

单茂钴催化剂在乙烯聚合以及合成极性官能团化聚乙烯都显示出重要作用, 但聚合活性低和聚合物分子量低仍是限制单茂钴催化剂进一步发展的重要因素.

1.2 双齿钴配合物

1.2.1 基于 α -双亚胺配体的钴配合物

1999 年, Laine 等^[19]制备了 α -二亚胺钴配合物 **5**(图 7), 该催化剂在聚合温度为 0 °C, 甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂(Al/Co=2000)、乙烯压力为 0.3 MPa 的条件下, 可以催化乙烯聚合, 其聚合活性可达 $1.04 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 但得到的聚合物呈油状, 分子量较低, 重均分子量 M_w 最高仅为 1200. 在 2008 年, Rosa 等^[20]尝试对 α -二亚胺催化剂进行了进一步改造, 制备了一系列新型 α -二亚胺钴配合物 **6** 和 **7**. 此类催化剂在 MAO 的活化下, 能催化乙烯得到线性聚乙烯, 但催化活性较差. 总的来说, 此类含 α -双亚胺配体的钴配合物在乙烯聚合中表现不佳, 且热稳定性较差, 当聚合温度在 40 °C 以上时活性明显下降.

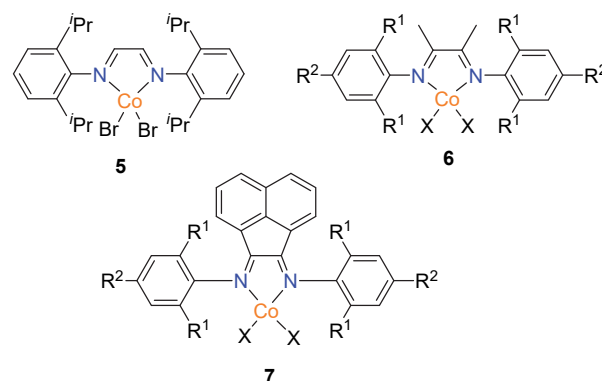


图7 含 α -双亚胺配体的钴配合物
Figure 7 Cobalt complexes bearing α -diimine ligands

1.2.2 基于吡啶亚胺配体的钴配合物

2003 年, Bianchini 等^[21]报道了一系列 6-芳基-2-亚胺吡啶钴配合物 **8** 和 **9**(图 8). 此类催化剂在乙烯齐聚中具有重要应用. 在助催化剂为 MAO (MAO/Co=200)、乙烯压力 0.413~1.378 MPa、聚合温度为 25 °C 的条件下, 它能够催化乙烯齐聚得到线性的 α -烯烃. 通过比较发现, 在吡啶 6 位上连有噻吩基团时, 催化剂活性较高; 同时选择性也较高, 齐聚产物中 α -烯烃的含量最高可达 95%. 当吡啶 6 位为苯基(即配合物 **8**)或呋喃基团时, 则活性相对较低. 孙文华等^[22]报道了一系列 6 位酯基取代的吡啶亚胺钴配合物 **10**. 在 MAO (Al/Co=1000) 为助催化剂、乙烯压力为 101 kPa 的条件下, 此类催化剂在乙烯齐聚中表现良好. 其催化活性与 R 基团的位阻密切相关, 随着位阻的增大, 聚合活性降低. 聚合所用溶剂同

样对催化剂活性及产物选择性有巨大影响,当溶剂更换为二氯甲烷时, R 为 Cl 或 Br 的配合物活性明显提高,且齐聚产物中丁烯的含量增加至 100%. 对于此类含有吡啶亚胺配体的钴配合物而言,乙烯通常发生齐聚,且产物中 α -烯烃的含量较高。

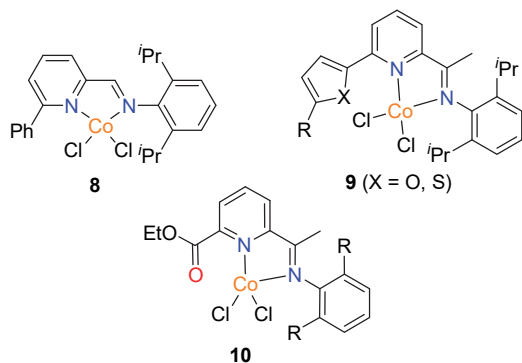


图 8 基于吡啶亚胺配体的[N,N]双齿钴配合物

Figure 8 [N,N] Bidentate cobalt complexes based on iminopyridine ligands

1.2.3 基于喹啉衍生物的[N,N]双齿钴配合物

孙文华等^[23-26]合成了一系列基于喹啉衍生物的[N,N]双齿钴配合物 11~14(图 9), 并对其在乙烯聚合中的催化性能进行了详细的研究. 在此类配合物催化的乙烯聚合中, 温度是一项影响乙烯聚合行为的重要因素. 例如, 该课题组^[23]报道的钴配合物 11, 在乙烯压力为 1.01 MPa、反应时间为 30 min、MAO 为助催化剂的条件下, 当聚合温度为 20 °C 时, 能够催化乙烯发生齐聚, 得到丁烯; 而在 90 °C 时, 则使乙烯聚合, 得到聚乙烯. 双齿钴配合物 13 同样表现出类似的性质, 在聚合温度低于 60 °C, 乙烯压力为 101 kPa 或 1.01 MPa 时, 使乙烯发生齐聚; 而在温度高于 60 °C, 乙烯压力为 3.04 MPa 时, 聚合产物为聚乙烯^[25]. 这种现象产生的原因可能是: 一方面, 乙烯二聚是一个高度放热的反应, 高温会抑制乙烯二聚的速率; 另一方面, 高温会导致引发乙烯二聚的活性物种失活, 并可能产生另一种活性物种, 最终得到聚乙烯. N-芳基邻位基团位阻也能够极大地影响催化剂活性. 对于配合物 12 而言^[24], 它能够在 MAO 的作用下高效催化乙烯齐聚得到丁烯. 当 R² 为 H, R¹ 从 Me 变为位阻更大的 ⁱPr 时, 在 Al/Co=1000、乙烯压力为 1.01 MPa、聚合温度为 20 °C、反应时间为 30 min 的条件下, 催化剂活性从 1.22×10^6 增大到 1.65×10^6 g·mol⁻¹·h⁻¹. 在配合物 14 催化的乙烯齐聚中同样如此^[26], 当 R² 相同时, 随着 R¹ 位阻的增大, 催化活性不断提高. N-芳基邻位位阻的增大能够有效地保护活性中心, 防止其与体系内除乙烯外的物质作用而失活, 同时更大位阻的基团能够适当增加溶解性, 这些原因都可能导致催化活性的提高。

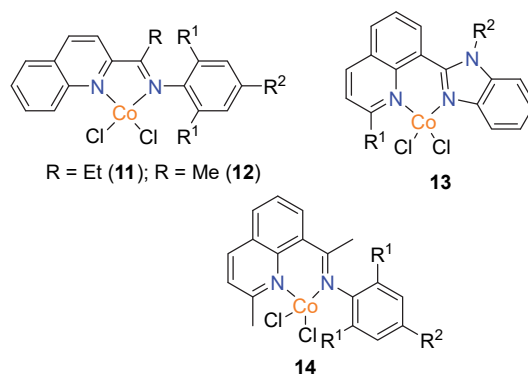


图 9 基于喹啉衍生物的[N,N]双齿钴配合物

Figure 9 [N,N] bidentate cobalt complexes based on quinoline derivatives

1.2.4 其它类型的双齿钴配合物

2002 年, 王梅等^[27]报道了[P,P]双齿钴配合物 15(图 10)催化的乙烯齐聚. 在乙基铝氧烷(EAO)为助催化剂 (Al/Co=100)、乙烯压力为 1.8 MPa、聚合温度为 150~210 °C、反应时间为 2 h 的条件下, 该配合物可以催化乙烯齐聚, 得到碳链长度在 4~10 之间的直链烯烃, 其含量占总产物的 95.5%; 但该催化剂仅有中等活性, 最高仅为 8.94×10^4 g·mol⁻¹·h⁻¹, 并且聚合所需温度较高. 2007 年, 王中夏课题组^[28]报道的 β -亚胺吡啶钴配合物 16, 在 MMAO(改性甲基铝氧烷)或 MAO 为助催化剂、乙烯压力为 101 kPa、聚合温度为 20 °C、反应时间为 30 min 的条件下, 能够催化乙烯得到低聚物. 当使用 MMAO 为助催化剂时, 催化剂表现出更高的活性. 其中, 当 R 为异丙基时, 催化剂表现出最高活性(8.28×10^5 g·mol⁻¹·h⁻¹); R 为甲基时, 有最高的选择性, 聚合物中丁烯的含量大于 99%. 2007 年, 孙文华等^[29]合成了一系列双齿钴配合物 17. 该配合物在助催化剂为 AlEt₂Cl (DEAC)、乙烯压力为 2.02 MPa、聚合温度为 20 °C、反应时间为 30 min 的条件下, 能够催化乙烯齐聚, 其主要产物为丁烯和己烯, 但催化剂活性较低. 整体而言, 15~17 均能够催化乙烯齐聚, 但催化活性相对较低。

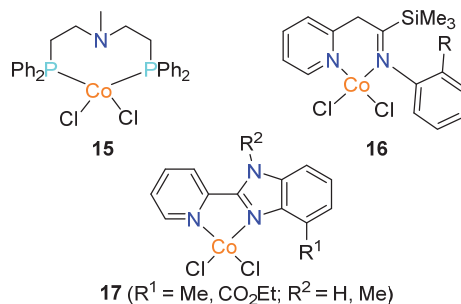


图 10 含其它类型配体的双齿钴配合物

Figure 10 Bidentate cobalt complexes bearing other types of ligands

1.3 三齿钴配合物

1.3.1 基于 2,6-双亚胺吡啶及其衍生物的[N,N,N]三齿钴配合物

1998 年, Brookhart 等^[30]报道了吡啶双亚胺钴配合物 **18**(图 11). 此类催化剂在 MMAO 的活化下, 能够催化乙烯以高活性、高分子量得到高度线性聚乙烯, 其 TOF 最高可达 $4.8 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$. 这一项工作在后过渡金属催化剂的发展中具有重要意义^[31]. 受到该工作的启发, 关于此类催化剂结构改造的研究得到了迅速发展^[32].

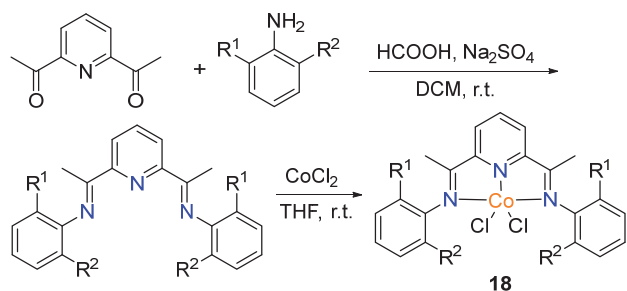


图 11 吡啶双亚胺钴配合物的合成

Figure 11 Synthesis of cobalt complexes bearing 2,6-bis(imino)pyridine ligands

在此, 对吡啶双亚胺钴催化剂的合成路线进行简要介绍, 其合成路线为: 以 2,6-二乙酰基吡啶和 2,6-二取代苯胺为原料, 以甲酸为催化剂, 二氯甲烷为溶剂, 室温下进行缩合, 并以无水硫酸钠除水, 得到吡啶双亚胺配体; 随后在四氢呋喃中, 将配体与无水或水合的氯化钴进行反应, 当观察到无金属盐剩余时, 加入乙醚使配合物析出, 过滤并用乙醚和戊烷进行洗涤, 干燥, 即制得吡啶双亚胺钴催化剂.

利用一些含氮杂环, 例如苯并咪唑、苯并噻唑等替换亚胺基团是一个重要的结构改造的思路. 2007 年, 孙文华课题组^[29]合成了一系列含苯并咪唑基团的[N,N,N]三齿钴配合物 **19**. 此类催化剂使用 MAO、MMAO 或 AlEt_2Cl 均可顺利活化, 并应用于乙烯齐聚中, 其中 MAO 的效果最佳. 催化剂在高乙烯压力的情况下活性较高; 同一条件下, 催化剂活性与 R 的位阻有关, 其活性顺序为 $\text{Me} > \text{Et} > \text{Pr}$. 随后, 该课题组^[33]又报道了含 2-亚胺-6-(3-噻唑基)吡啶的钴配合物 **20**. 该催化剂在 MMAO 为助催化剂、乙烯压力为 101 kPa、聚合温度为 20 °C、反应时间为 30 min 的条件下, 能够以较高活性催化乙烯齐聚, 聚合产物以丁烯为主(>90%), 而将乙烯压力从 101 kPa 增加至 1.01 MPa 后, 可得到大量聚乙烯蜡. 这是因为随着乙烯压力的增大, 溶液中乙烯的浓度增大, 聚合物链生长加快, 使得产物分子量增大. 2009 年, 孙文华等^[34]报道了含苯并噻唑的[N,N,N]三齿钴配合物 **21**. 在 MAO 为助催化剂、乙烯压力为 1.01

MPa、反应时间为 30 min 的条件下, 此类配合物在聚合温度为 20 °C 时, 能够高活性、高选择性地催化乙烯生成 1-丁烯, 其选择性要高于配合物 **19**, 最高可达 100%; 此外, 当 R¹ 为 Cl、Br 等吸电子基时, 催化剂在乙烯齐聚中活性明显提高. 而当聚合温度为 40 °C、R¹ 为烷基时, 乙烯发生均聚, 得到分子量 M_w 最高为 3.38×10^5 的聚乙烯. 相较于吡啶亚胺钴催化剂 **18**, 在配体的基本骨架上进行改造后得到的配合物 **19**~**21**(图 12), 催化剂活性有所降低, 产物的类型也以低聚物为主. 因此, 在对吡啶双亚胺钴催化剂进行改造时, 更倾向于在亚胺 N 原子以及吡啶环上进行修饰.

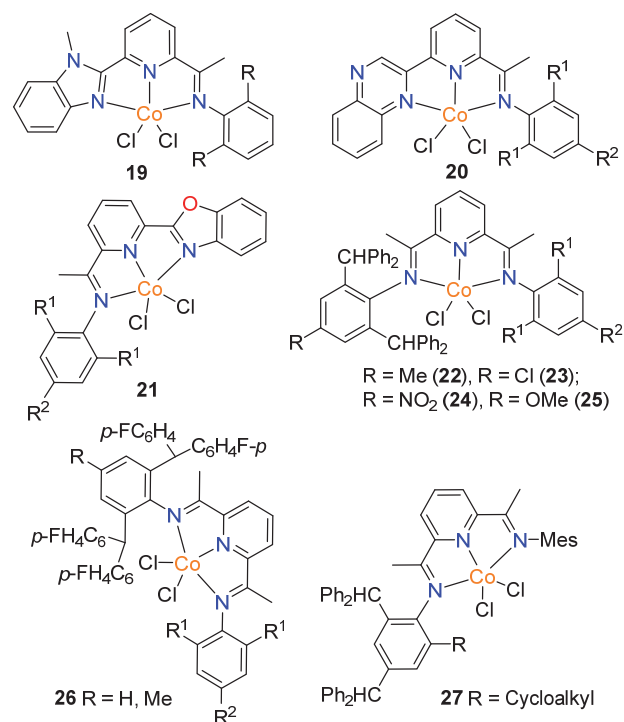


图 12 基于 2,6-双亚胺吡啶及其衍生物的[N,N,N]三齿钴配合物

Figure 12 [N,N,N] tridentate cobalt complexes based on 2,6-bis(imino)pyridine and their derivatives

尽管将吡啶双亚胺钴催化剂中的一个亚胺基团替换为苯并咪唑、噻唑啉、苯并噻唑等基团后, 催化剂都表现出较高活性, 但较多情况下, 只能催化乙烯齐聚得到低聚物. 为此, 研究人员尝试在吡啶双亚胺催化剂的其它位置进行结构调整, 期望能够得到高性能催化剂, 制备出高分子量的聚乙烯.

孙文华课题组^[35-38]尝试在 N-芳基邻位引入二苯甲基, 报道了一系列新型含大位阻芳基的吡啶双亚胺钴配合物 **22**~**25**(图 12). 与 Brookhart 报道的催化剂 **18** 相比, 此类催化剂热稳定性、所得聚合物分子量大幅提高. 此类催化剂能够在 MAO 或 MMAO 的活化下, 以高活性催

化乙烯聚合, 得到线性高分子聚乙烯. 例如, 钴配合物 **25**^[38] 在 MAO 的活化下能够催化乙烯聚合得到高分子量的聚乙烯(M_w 最高可达 6.29×10^5); 并且当 $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$ 时, 该催化剂在 $40 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 均能够催化乙烯聚合, 而在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时表现出最高活性, 为 $6.92 \times 10^6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 在 **22**~**25** 中也观察到 *N*-芳基对位基团的电子效应对催化剂性能等方面的影响, 当 $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, 在乙烯压力为 1 MPa 、反应时间为 30 min 的条件下, 配合物 **23** 具有最高活性, 所得聚合物分子量最高, 而配合物 **25** 具有最佳的热稳定性. 此外, 钴配合物 **26**^[39] 同样显示出优异的热稳定性, 当使用 MAO 为助催化剂、聚合温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、乙烯压力为 1.01 MPa 时, 催化剂活性能够保持在 $10^7\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上. 2021 年, 孙文华课题组^[40]报道了 *N*-芳基邻位含有环烷基的钴配合物 **27**, 此类催化剂在 MMAO 或 MAO 为助催化剂、聚合温度为 $40 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 均能够催化乙烯聚合, 得到高度线性聚乙烯. 当 *R* 为环戊基, MMAO ($\text{Al/Co} = 2500$) 为助催化剂、聚合温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 30 min 时, 催化剂活性最高可达 $1.03 \times 10^7\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 而当 *R* 为环己基时, 所得聚合物分子量较高, M_w 可达 3.6×10^4 .

从以上例子可以发现, 改造后的吡啶双亚胺钴催化剂性能有了较大提升. 在 *N*-芳基邻位引入二苯甲基等大位阻基团是提高聚合物分子量和催化剂热稳定性的重要策略之一. 大位阻基团的引入能够有效地抑制聚合过程中的链转移反应, 使得聚合物链不断生长, 分子量提高. 另一方面, 大位阻基团能够限制 *N*-芳基的旋转, 防止金属中心与芳基邻位上烷基相互作用而失活, 从而提高催化剂热稳定性.

在乙烯齐聚/聚合中, 取代基的电子效应往往会对催化剂活性以及聚合物性质产生重要影响. 李悦生课题组^[41]报道了一系列含有吸电子基的吡啶双亚胺钴配合物 **28**(图 13). 此类催化剂在 MMAO ($\text{Al/Co} = 1200$) 为助催化剂、乙烯压力为 101 kPa 、聚合温度为 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 10 min 的条件下, 能够以较高活性催化乙烯聚合. 实验结果表明, 当 *N*-芳基邻位或对位含有 Cl、Br 等吸电子基时, 催化剂活性较高. 2019 年, Bryliakov 等^[42]报道了钴配合物 **29**, 并系统性地对探究了 *N*-芳基上吸电子基团对乙烯齐聚的影响. 在助催化剂 MAO ($\text{Al/Co} = 500$)、乙烯压力为 202 kPa 、聚合温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 15 min 的条件下, 含有吸电子基团的配合物能够催化乙烯齐聚; 而 R^1 、 R^5 为 Me, 其它取代基为 H 时, 得到线性的聚乙烯. 当 R^1 、 R^5 为氯时, 催化剂的活性最高, 达 $3.64 \times 10^7\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

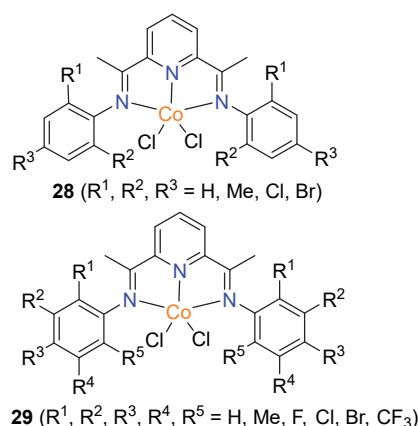


图 13 含有吸电子基的吡啶双亚胺钴配合物

Figure 13 Bis(imino)pyridine cobalt complexes bearing electron-withdrawing group

1.3.2 基于 1,10-菲罗啉衍生物的 [N,N,N] 三齿钴配合物

2002 年, 孙文华课题组^[43]报道了基于 1,10-菲罗啉衍生物的钴配合物 **30**(图 14). 此类配合物在 MMAO/ $\text{Co} = 1000$ 、乙烯压力 $1.01 \sim 2.02\text{ MPa}$ 、反应时间为 30 min 的条件下, 能够以 $7.0 \times 10^5 \sim 9.3 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的聚合活性催化乙烯齐聚. 2006 年, 孙文华课题组^[44]报道了一系列 2-亚胺-1,10-菲罗啉钴配合物 **31**. 当选用 MAO、MMAO 或 $\text{Al}(\text{tBu})_3$ 为助催化剂时, 此类催化剂在乙烯齐聚中表现出中等至较高活性, 其中 MMAO ($\text{Al/Co} = 1000$) 效果最佳. 当乙烯压力为 101 kPa 时, 温度对反应影响较大, 温度的升高可能导致活性物种失活, 从而使催化剂活性降低; 在乙烯压力为 1.01 MPa 时, 聚合活性最高可达 $2.334 \times 10^6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 产物以丁烯为主, 其含量最高可达 100% . Solan 等^[45]在 **31** 的基础上报道了配合物 **32**, 他们尝试将 R^3 更换为 Br、CN 等吸电子基团. 实验表明, 当在 MAO ($\text{Al/Co} = 400$) 为助催化剂、乙烯压力为 101 kPa 、聚合温度为室温、反应时间为 30 min 的条件下进行乙烯齐聚时, 对位含有吸电子基团的催化剂能够产生更高含量的内烯烃. 随后, 孙文华课题组^[46]又报道了配合物 **33**. 该配合物在助催化剂为 MAO 或 MMAO 为助催化剂、乙烯压力为 101 kPa 或 1.01 MPa 的条件下在乙烯齐聚中表现良好. 乙烯压力对催化剂活性有重要影响, 当乙烯压力为 1.01 MPa 时催化剂活性显著提高, 催化剂活性最高可达 $6.52 \times 10^6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 此外, 与 **30** 相比, **31**~**33** 在乙烯齐聚中具有更高活性, 这是因为 **31**~**33** 在配合物 **30** 的基础上减少了一个亚胺基团, 避免了聚合过程中额外的亚胺基团对金属中心的配位. 2008 年, 孙文华课题组^[47-48]报道了一系列含苯并咪唑、苯并噁唑以及噁唑啉基团的 1,10-菲罗啉钴配合物 **34**~**36**(图 14). 配合物 **34**~**36** 在 MMAO 的活化下,

均能以高活性、高选择性催化乙烯齐聚. 齐聚产物以 1-丁烯为主. 其中, 催化剂 **34** ($R^1=R^2=H$) 有最高活性 ($2.32 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 总的来说, 这一类钴配合物能够用于乙烯齐聚, 所得产物以丁烯为主, 但催化剂热稳定性有待提高.

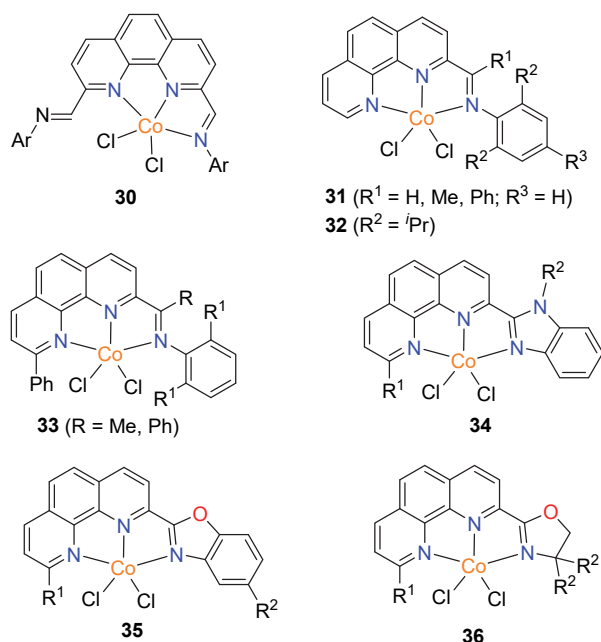


图 14 基于 1,10-菲罗啉衍生物的[N,N,N]三齿钴配合物
Figure 14 [N,N,N] cobalt complexes based on 1,10-phenanthroline derivatives

1.3.3 基于喹啉衍生物的[N,N,N]三齿钴配合物

2008 年, 孙文华课题组^[49]报道了一系列基于喹啉衍生物的[N,N,N]三齿钴配合物 **37**(图 15). 当聚合温度为 20 °C、反应时间为 20 min、乙烯压力为 3.04 MPa、MMAO (Al/Co=1500) 为助催化剂时, 此类催化剂能够高效催化乙烯齐聚, 其催化活性最高可达 $2.28 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 所得产物主要为丁烯和己烯, 且丁烯的比例均大于 96%.

2010 年, 孙文华课题组^[50]以 2,8-双亚胺喹啉钴配合物 **38** 为催化剂(图 15), MAO 为助催化剂, 顺利催化乙烯均聚. 催化剂活性受温度影响较大, 在温度为 60 °C 时, 几乎无活性, 而当温度升至 100 °C, 其活性大大提高. 助催化剂的用量及乙烯压力等因素会影响催化剂活性, 当助催化剂用量增加, 聚合活性增加, 同时聚合物分子量增加, 但分子量分布变宽; 而随着乙烯压力增加, 聚合活性随之增加, 但聚合物分子量下降, PDI 下降. 催化剂在温度为 100 °C, 乙烯压力为 3.04 MPa, Al/Co=3000 的条件下, 催化活性最高可达 $6.93 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 这是首例钴配合物在高温下以高活性催化乙烯聚合的例子.

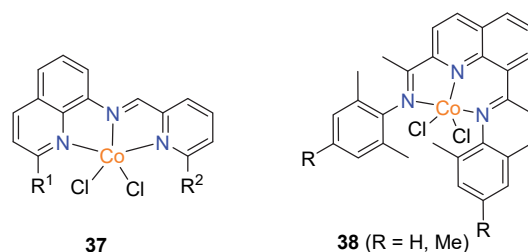


图 15 基于喹啉衍生物的[N,N,N]三齿钴配合物
Figure 15 [N,N,N] cobalt complexes based on quinoline derivatives

1.3.4 含有并环结构的[N,N,N]三齿钴配合物

2011 年, Kim 等^[51]在吡啶双亚胺的亚胺碳原子上进行改造, 合成了含并环结构[N,N,N]三齿钴配合物 **39**(图 16). 该催化剂在 MAO 为助催化剂、乙烯压力为 132 kPa、聚合温度为 30~70 °C、反应时间为 30 min 的条件下, 能够高活性催化乙烯聚合. 值得注意的是, 当苯环邻位不含取代基或含有一个取代基时, 聚合产物以丁烯为主, 其中 1-丁烯的选择性超过 97%; 其它情况则同时产生线性烯烃和聚乙烯蜡. 该工作为吡啶双亚胺钴催化剂的改造提供了一个新的思路. 此后, 大量含有并环结构的吡啶双亚胺钴催化剂被开发出来.

对于含有并环结构的[N,N,N]三齿钴配合物而言, 环的大小能够影响配体与金属之间的配位, 进而影响催化剂性能^[32]. 孙文华等^[52-54]报道了一系列含单边并环结构的钴配合物 **40~42**, 并探究了环的大小对于催化剂性能的影响. 钴配合物 **40**、**42** 在乙烯聚合中表现出较高活性, 两者活性均可达 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上, 含七元环结构的 **42** 活性相对较高, 最高可达 $1.93 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 此外, 由 **40** 制得的聚乙烯分子量较低, M_w 仅在 900~10000 之间, 但 **40** 的热稳定性较高, 在 50~70 °C 的温度范围内仍能够保持较高活性. **41** 在乙烯聚合中活性较低, 这可能是因为并环结构较小, 使得 N 与钴中心距离较远, 配位较弱, 导致该催化剂活性较低.

除改变并环结构大小之外, 亚胺碳原子的 α 位碳原子同样是催化剂结构修饰的重要位点. 孙文华课题组^[55-56]基于配合物 **40** 中亚胺碳原子的 α 位进行改造, 分别报道了钴配合物 **43** 和 **44**. 两类配合物在乙烯聚合中均表现出较高活性及热稳定性. 例如, 配合物 **43** 在 Ar=Mes、助催化剂为 MAO (Al/Co=2000)、乙烯压力为 1.01 MPa、反应时间为 30 min、聚合温度为 70 °C 时, 催化活性可达 $1.19 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 钴配合物 **44** 在温度为 50~80 °C 内同样能够保持较高的活性(最高可达 $1.62 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

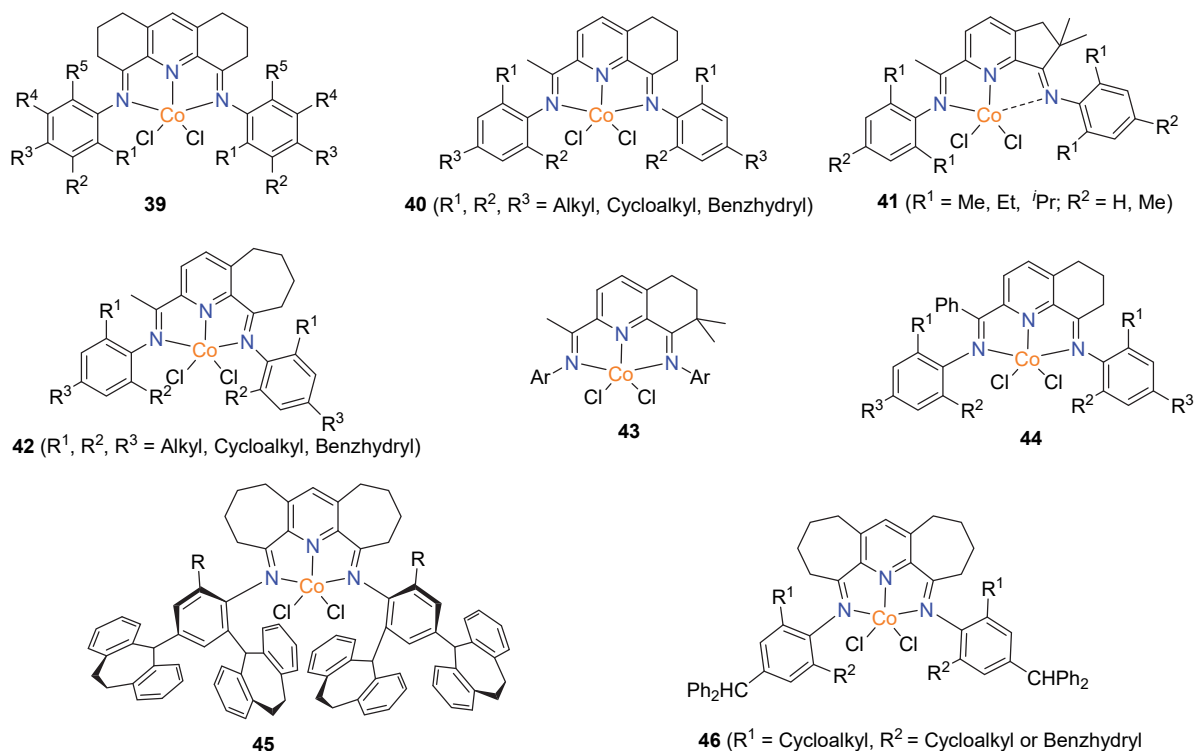


图 16 含有并环结构的[N,N,N]三齿钴配合物
Figure 16 [N,N,N] tridentate cobalt complexes bearing cyclo-fused structure

在吡啶双亚胺钴催化剂中, *N*-芳基的邻对位同样是重要的结构调控位点. 在这些位置引入环烷基能够起到提高催化剂热稳定性的效果. 孙文华课题组^[57-59]基于配合物 **40** 及 **42** 进行结构修饰, 尝试在 *N*-芳基的邻对位引入二苯甲基或环烷基. 改造后的催化剂在乙烯聚合中具有优异性能, 此类催化剂都具有较高的热稳定性能, 所得聚合物分子量分布较窄. 与之前的结果类似^[52,54], 在配合物 **40** 基础上改造后, 催化剂仍具有较高活性, 活性可达 $10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上, 但所得聚合物分子量较低. 而在 **42** 的基础上, R^3 固定为二苯甲基, 同时在苯环的邻位引入环烷基. 此类催化剂在助催化剂 MAO 或 MMAO 的活化下催化乙烯聚合, 得到分子量 M_w 最高可达 5.985×10^5 的聚乙烯. 此外, 环烷基的大小对催化剂活性影响较大, 一方面, 环烷基位阻增大有利于保护活性中心; 另一方面, 位阻太大不利于乙烯的插入. 因此选择合适的环烷基在此类催化剂的设计中显得十分重要.

2021 年孙文华课题组^[60]对催化剂 **44** 进行了进一步拓展, 他们尝试在 *N*-芳基邻对位引入 $\text{CH}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2$ 基团. 此类催化剂在 MMAO 或 MAO 的活化下, 能以高活性催化乙烯聚合, 并得到高度线性、含有末端双键的聚乙烯蜡. 当 *N*-芳基邻位基团均为甲基、助催化剂为 MAO ($\text{Al/Co} = 2000$)、乙烯压力为 1.01 MPa、聚合温度为 50°C 、反应时间为 30 min 时, 催化剂活性最高可达 $2.7 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 此外, 作者发现, 相较于 Et、*t*-Bu

等给电子基团, 当邻位基团为 F 时, 催化剂活性更高.

此外, 孙文华等^[61]报道了含有二苯并环庚基的钴配合物 **45**, 此类配合物能够在 MAO 或 MMAO 的作用下催化乙烯聚合. 实验结果显示, 助催化剂种类对催化剂活性和聚合物分子量具有较大影响. 当使用 MMAO 活化时, 催化剂活性和聚合物分子量较高. 当 R 为烷基时, 随着其位阻的增大, 催化活性下降, 但聚合物分子量增大; 而 R 为 F 时, 催化剂表现出独特的性质, 此时催化活性最高, 所得聚合物分子量最高, 可达 $5.58 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 在钴配合物 **46** 催化的乙烯聚合中, 同样观察到助催化剂种类影响聚合结果的现象^[62]. 当在实验过程中使用 MMAO 为助催化剂时, 聚合活性较高, 最高可达 $2.04 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 并且所得聚合物分子量分布较窄; 而使用 MAO 进行活化时, 所得聚合物分子量分布较宽, 甚至出现双峰分布的特征.

总之, 在吡啶双亚胺钴催化剂中引入并环结构能够提高催化剂热稳定性, 此类催化剂在乙烯聚合中表现出较高的催化活性. 在 *N*-芳基邻位引入环烷基等基团能够起到提高聚合物分子量及催化剂热稳定性的效果. 此外, 并环结构的大小同样是影响催化剂性能的重要因素. 例如, 含有六元环结构的钴配合物 **40** 在乙烯聚合中虽然具有较高活性 ($> 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), 但所得聚合物分子量通常较低.

1.3.5 含其它类型配体的三齿钴配合物

2007 年, Karam 等^[63]报道了含三脚架型配体的 [N,N,N]三齿钴配合物 **47a** 及 **47b**(图 17). 两种配合物在 MAO (Al/Co=3000)为助催化剂、乙烯压力为 304 kPa、聚合温度为 60~80 °C、反应时间为 30 min 的条件下, 能够中等至较高的活性催化乙烯聚合, 得到线性高密度聚乙烯. 该催化剂催化活性受温度影响较大, 但聚合温度从 60 °C 升至 80 °C 时, 催化活性提高大约 6 倍. 同一条件下 **47a**、**47b** 活性相近, 但后者所得聚合物分子量更高. 2010 年, Titinchi 等^[64]报道了双吡啶基吡啶钴配合物 **41** 在乙烯聚合中的应用. 在 MAO 为助催化剂(Al/Co 摩尔比在 500~1500)、乙烯压力为 1.01~3.04 MPa、聚合温度为 30~50 °C、反应时间为 105 min 的条件下, 该催化剂能够催化乙烯聚合, 得到高密度聚乙烯(HDPE). 2019 年, Ngcobo 等^[65]报道了基于水杨醛亚胺衍生物的钴配合物 **49** 和 **50**. 此类催化剂在 MAO 或 AlEtCl₂ 为助催化剂、乙烯压力为 1.00 MPa、聚合温度为 30 °C、反应时间为 1 h 的条件下, 能够催化乙烯发生齐聚, 得到丁烯和己烯. 当助催化剂为 AlEtCl₂, 己烯为主要产物; 而当 MAO 为助催化剂时, 丁烯为主要产物. 总体而言, 这些配合物仅有中等或较低活性. 其中由催化剂 **48** 制得的聚合物分子量较高, M_w 最高可达 1.39×10^6 , 且聚合物分子量分布较窄, PDI 在 2.1~2.8 之间.

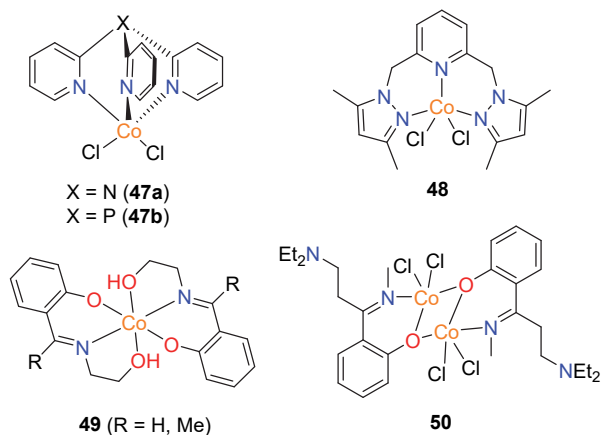


图 17 含其它类型配体的三齿钴配合物

Figure 17 Tridentate cobalt complexes bearing other types of ligands

在乙烯齐聚/聚合领域, 单茂钴配合物在催化乙烯聚合及合成极性官能团化等具有一定的潜力, 但催化活性较低; 而双齿钴配合物则通常能够催化乙烯齐聚, 所得产物分子量较低, 配体的类型以 [N,N] 双齿为主; 而三齿钴配合物在乙烯齐聚/聚合中应用较为广泛, 配体的类型主要是 [N,N,N] 三齿配体. 相较于单茂钴配合物和双齿钴配合物, 三齿钴配合物往往具有更高的催化活

性. 其中, 吡啶双亚胺钴催化剂性能较好, 例如 **22~27** 等含有二苯甲基的钴配合物能够催化乙烯聚合, 得到高分子量的聚乙烯, 催化剂活性和热稳定性能均较高.

2 钴配合物催化共轭二烯聚合

相较于前过渡金属催化剂, 钴价格低廉, 其配合物性质更为稳定, 合成更加简单. 因此, 钴配合物在共轭二烯聚合领域的应用越来越受到重视. 这些催化共轭二烯聚合的钴配合物, 配体类型十分丰富, 配位原子多样 (包括 N, O, P, S 等). 钴配合物催化共轭二烯聚合所用单体主要为 1,3-丁二烯或异戊二烯.

钴催化共轭二烯聚合的机理如图 18 所示^[66]. 在共轭二烯聚合过程中, 活性中心与二烯单体进行配位, 并生成三种可能的中间体 **I**、**II**、**III**. 对于中间体 **I**、**II** 而言, 下一个单体继续插入时存在区域选择性, 当插入的位点为 C(1) 时分别形成 *trans*-1,4-和 *cis*-1,4-结构的聚合物, 而在 C(2) 位插入时则形成 3,4-结构的聚合物. 而当单体在中间体 **III** 的 C(2) 位插入时, 则形成 1,2-结构的聚合物. 这三种中间体的形成与金属中心及配体密切相关, 因此通过选择合适的配体能够控制聚共轭二烯的微观结构. 与乙烯聚合类似, 共轭二烯聚合也通过配位-插入的机制进行. 不同的是, 金属中心与乙烯配位模式为 η^2 , 而在二烯聚合中金属中心与单体之间采取 η^3 配位模式; 不仅如此, 二烯的插入存在区域选择性.

2.1 单齿钴配合物

1992 年, Takeuchi 等^[67]使用二(三苯基膦)溴化钴配合物 **51**(图 19)为催化剂, MAO (Al/Co=1000)为助催化剂, 在 20 °C 下实现了丁二烯(BD)的聚合. 聚合物微观结构以 1,2-PBD 为主, 但催化剂催化活性较低, 在 4 h 内单体转化率仅为 39%. Ricci 课题组^[68-70]报道了一系列含膦配体的单齿钴配合物 **52**、**53** 以及 **54a~55b**. 其中 **53** 能够在 MAO 的作用下催化异戊二烯聚合. 配合物 **52** 及 **54a~54b** 则能够催化丁二烯聚合, 得到以 1,2-结构为主的聚丁二烯. 其中 **52** 表现出最高活性(2 min 内单体转化率可以达到 100%), 而 **54a~54b** 则具有较高的 1,2-选择性, 最高可达 94.5%. 由 **52**、**53** 以及 **54a~54b** 合成的聚共轭二烯分子量分布均较窄(PDI 在 2 左右). 2021 年, Ricci 等^[71]合成了钴催化剂 **55a~55c**, 此类催化剂在丁二烯聚合中表现出独特性质. 助催化剂 MAO 的用量较少的情况下(Al/Co $\leq$ 100)时, 所得聚合物以 1,2-结构为主; 而当 MAO 用量增大到 Al/Co=1000, 聚合物微观结构以 *cis*-1,4 为主. 作者认为, 在此类催化剂中, MAO 用量较大时, 会使得膦配体从 Co 中心转移到 Al 上, 使得金属中心性质发生变化, 从而影响聚合物微观结构.

单齿钴配合物的配体类型主要为膦配体, 此类钴配

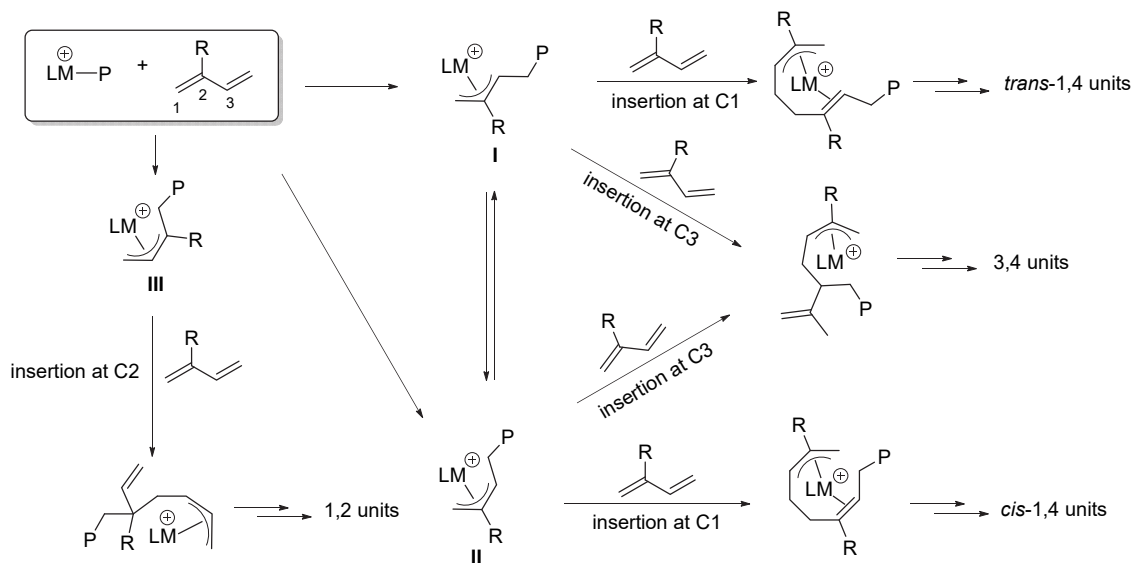


图 18 共轭二烯聚合的可能机理

Figure 18 Possible mechanism of conjugated diene polymerization

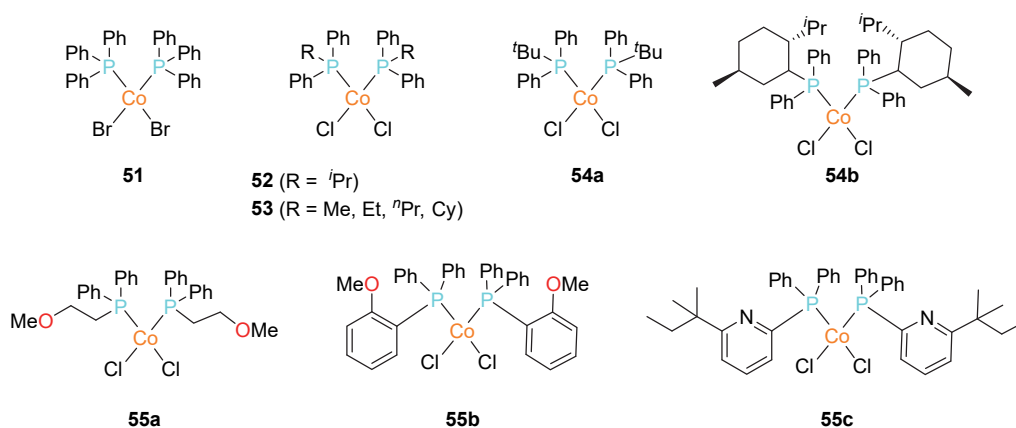


图 19 含膦配体的钴配合物

Figure 19 Cobalt complexes bearing phosphine ligands

合物更多地用于丁二烯聚合中。P 原子上取代基性质对催化剂活性及聚合物微观结构等性质有较大影响。通常来说, P 原子上取代基位阻增大, 会阻碍单体与金属中心的配位, 导致催化剂活性降低。

2.2 含[N,N]双齿配体的钴配合物

含[N,N]双齿配体的钴配合物配体种类较多, 包括 α -二亚胺、 β -二亚胺、吡啶亚胺、喹啉亚胺、咪唑亚胺、吡唑亚胺等类型。这些配体中的 N 原子具有类似的性质, 均为 sp^2 杂化方式, 都具有较强的配位能力, 因此能够用于合成[N,N]双齿钴催化剂。

张学全和胡雁鸣等^[72]利用喹啉亚胺钴配合物 **56** 及 **57**(图 20)在助催化剂倍半氯化乙基铝(EASC)的作用下, 催化了丁二烯高 *cis*-1,4-选择性聚合, 聚合产物中 *cis*-1,4-结构的含量为 95.9%~97.4%。亚胺碳原子上含有吸

电子基的配合物 **56** 活性明显高于 **57**。胡雁鸣和白晨曦等^[73]在 EASC (Al/Co=50)为助催化剂、聚合温度为 20 °C 的条件下探究了双齿钴配合物 **58**在丁二烯聚合中的应用。聚合结果显示, 当 R^1 为 Br 时, 催化剂聚合活性较高。2016 年, 陈昶乐课题组^[74]合成了一系列带有不同烷基和芳基取代基的吡啶亚胺钴配合物 **59a**~**59d**。实验表明, 当亚胺氮原子上为给电子能力更弱的芳基时, 催化剂在异戊二烯聚合中具有较高活性。2018 年, 王庆刚课题组^[75]发现吡啶亚胺钴配合物的 N-芳基上引入吸电子的氟原子及三氟甲基(**60a**~**60c**)也能够起到提高催化剂催化活性的效果。从上述例子中能够发现, 通过在配体中引入吸电子基, 能够适当降低金属中心电荷密度, 使得金属中心亲电性增强, 有利于金属与二烯单体的配位, 从而提高催化剂活性。上述工作能够为催化剂

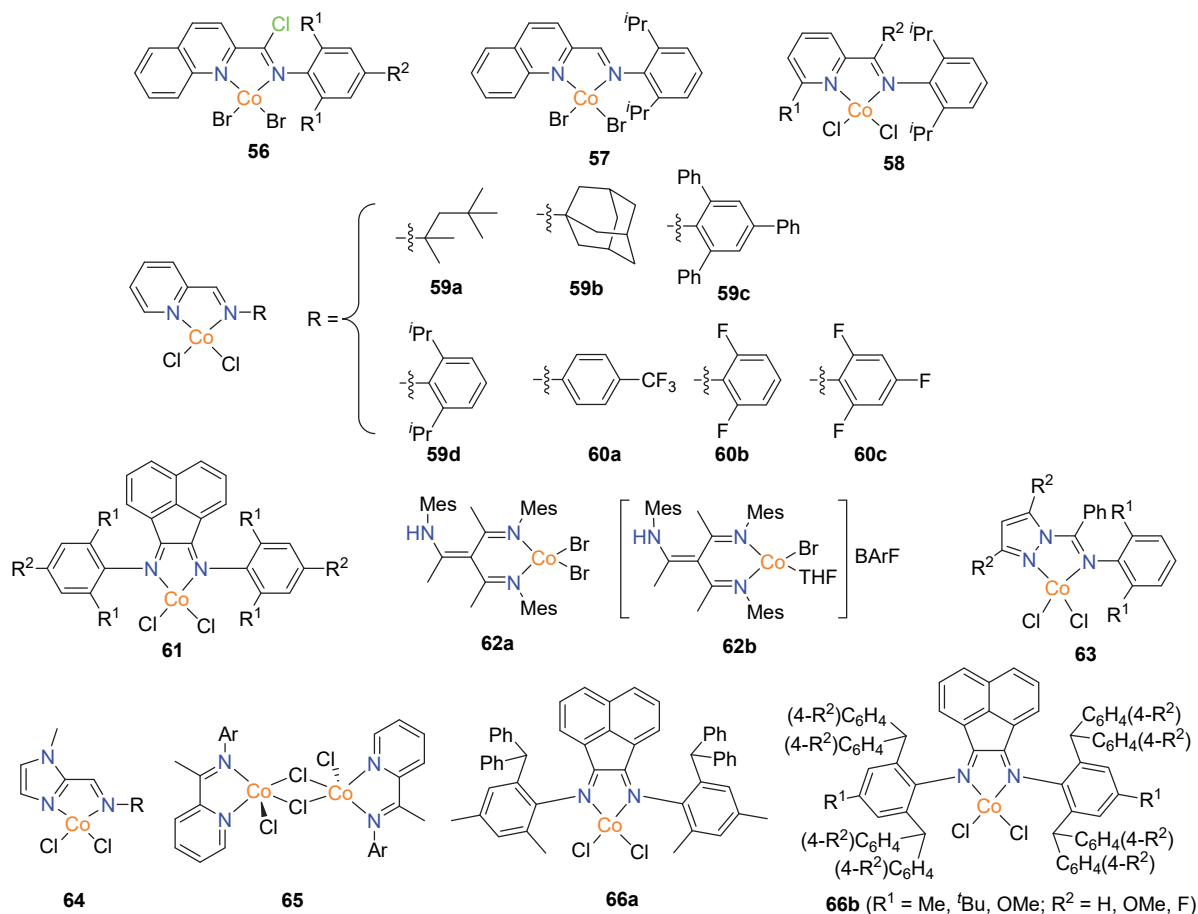


图 20 含[N,N]双齿配体的钴配合物
Figure 20 Cobalt complexes bearing [N,N] bidentate ligands

的设计提供参考和依据。

除上述喹啉亚胺钴、吡啶亚胺钴配合物外, 其它类型的[N,N]双齿钴配合物同样在共轭二烯聚合中应用广泛, 例如 α -二亚胺钴配合物 **61**、含 β -三酮亚胺配体的钴配合物 **62a** 及 **62b**、吡唑亚胺钴配合物 **63**、咪唑亚胺钴配合物 **64** 等^[76-79]。这些[N,N]双齿钴配合物都已成功用于异戊二烯的聚合。其中, 配合物 **61** 在 AlEtCl_2 的活化下, 能以高活性、高选择性催化异戊二烯的聚合。所得聚合物中 *cis*-1,4-结构可达 95.1%。聚合物分子量分布较窄, 在 1.1~2.1 之间。但聚合物分子量较低, M_w 大部分在 10000 以下。催化剂热稳定较高, 在 100 °C 仍可以保持较高的活性。2019 年, 张学全课题组^[78]报道的吡唑亚胺钴配合物 **63** 能够在 $\text{AlEt}_2\text{Cl}(\text{DEAC})$ 或 MAO 的活化下, 以较高活性催化异戊二烯聚合, 从而得到以 *cis*-1,4-结构为主的聚异戊二烯, 产物具有较高的分子量(M_n 最高可达 1.45×10^5)。同时, 作者发现, 当使用 MAO 为助催化剂时, 向聚合体系中加入三苯基膦, 聚合产物的选择性由 *cis*-1,4 向 3,4 转变。这种现象产生的原因可能是加入三苯基膦后, 催化体系中活性物种由 $[\text{CoL}]^+$ 转变为

$[\text{Co}(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$, 增加了钴配合物的空间位阻, 因此更利于从位阻较小的 3,4 结构一侧插入生成 3,4-PIP。这为其他研究人员提供了一个选择性控制 PIP 微观结构的新思路。当使用钴配合物 **64** 进行异戊二烯的聚合时, 通过改变活化方式可以对聚合物的微观结构进行调控。当聚合体系以 DEAC 进行活化时, 催化剂可以催化异戊二烯得到以 *cis*-1,4-结构为主的聚异戊二烯, 其中 *cis*-1,4/3,4 最高可达 80/20。当活化方式为 $\text{AlEtCl}_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 时, 聚合产物以 *trans*-1,4-结构为主, 含量最高可达 97%, 但其聚合活性降低, 且分子量较低, $M_n < 2000$ 。

2020 年, 孙文华和张丽萍等^[80]报道了吡啶亚胺钴配合物 **65**。配合物在 EASC 的活化下, 能够催化异戊二烯聚合, 得到主要结构为 *trans*-1,4 的 PIP, 但其聚合活性较低, 聚合物分子量较低, 且 PDI 较宽, 该报道是少有的直接利用钴配合物/烷基铝催化体系实现异戊二烯 *trans*-1,4-选择性聚合的例子。

在烯烃聚合领域, 催化剂热稳定性是催化剂一项重要性质。通常来说, 在 α -双亚胺体系中有两种常用的策略来提高催化剂热稳定性, 包括引入大位阻基团增强轴

向位阻和利用催化剂分子内基团的相互作用限制 *N*-芳基的转动. 在 2021 年, 刘恒和吴广峰等^[81]利用这两种理念设计合成了[N,N]双齿钴催化剂 **66a**~**66b**. 此类催化剂在丁二烯聚合中表现出较高的热稳定性. 以 $R^1 = \text{OMe}$ 、 $R^2 = \text{H}$ 时的钴配合物为例, 该催化剂在 EASC 为助催化剂($\text{Al/Co} = 40$)、聚合温度为 50 °C、反应时间为 4 h 的条件下, 能够以 95.8% 的产率制备 PBD(聚丁二烯); 温度升至 70 °C 时, 产率基本不变, 为 95%; 随着温度进一步升高至 90 °C, 产率可达 100%.

2.3 含三齿配体的钴配合物

2.3.1 含[N,N,N]三齿配体的钴配合物

含[N,N,N]三齿配体的钴配合物种类多样, 吡啶、亚胺、苯并咪唑、吡唑、噻唑啉、噻唑啉等含氮基团用于合成此类催化剂的例子均有报道(图 21, **67**~**76**). 这一类催化剂在共轭二烯聚合中的研究已较为广泛.

钴配合物 **67**~**74** 等含有吡啶、苯并咪唑和吡唑等基团的[N,N,N]三齿钴配合物在丁二烯的聚合中均表现出优异的性能^[82-89], 这些催化剂能够在助催化剂 EASC、MAO 等作用下以高活性、高 *cis*-1,4-选择性催化丁二烯聚合. 聚合物中 *cis*-1,4-结构含量可达 96% 以上, 且分子量较高, 分子量分布较窄. 其中 **70** 能合成 M_n 达 1.01×10^6 的聚丁二烯; 而 **72** 则表现出最高活性和选择性, 该配合物在 $\text{MAO/Co} = 500$ 的条件下, 能够以 $2.82 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的活性催化丁二烯聚合, 聚合物几乎全部为 *cis*-1,4-PBD (>99%).

2013 年, 孙文华课题组^[90]合成了 2-苯并咪唑基-6-亚胺吡啶钴配合物 **75**. 此类催化剂可以在 EASC 或 DEAC 为助催化剂、 $\text{Al/Co} = 400$ 、聚合温度为 30 °C 的

条件下, 能够高效催化异戊二烯的聚合, 得到以 *cis*-1,4-结构为主的聚异戊二烯. 当 $R = \text{Et}$, $R^1 = \text{Me}$, 以 EASC 为助催化剂, 甲苯为溶剂时, 最高活性可达 $3.5 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 聚合物中 *cis*-1,4-结构的产物含量均高于 90%, 且配体上的取代基对聚合物微观结构基本无影响.

2015 年, Alnajrani 等^[91]报道了含 β -三酮亚胺配体的阳离子型三齿钴配合物 **76**. 在聚合温度为 35 °C, 助催化剂为 DEAC 的条件下, 进行异戊二烯聚合, 得到 *cis*-1,4-结构为主的聚合物(74%~80%), 但催化剂活性不高, 在 24 h 内, 单体仍无法全部转化. DEAC 用量及温度的降低, 都会使 *trans*-1,4-PIP 的含量增加. 当使用 EASC 为助催化剂时, 催化剂活性提高. 在单体转化率较高的情况下, 分子量分布变宽($\text{PDI} > 3$), 并出现多峰分布特征. 在低转化率时, 聚合物呈单峰分布.

总而言之, 含[N,N,N]三齿配体的钴配合物在丁二烯、异戊二烯聚合中应用广泛, 此类催化剂催化活性较高, 例如, 配合物 **70**、**72** 及 **75**, 这三种催化剂的活性均在 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上. 其中, 配合物 **75** 活性最高, 可达 $3.5 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 其次, [N,N,N]三齿钴配合物在丁二烯聚合中表现优异, 大多数情况下聚丁二烯以 *cis*-1,4-结构为主, 含量可达 90% 以上.

2.3.2 基于 PN^3 型配体及其衍生物三齿钴配合物

龚狄荣课题组^[92-95]在基于 PN^3 型配体及其衍生物三齿钴配合物方面进行了较多探索, 报道了一系列此类钴配合物 **77**~**82**(图 22). 这些催化剂中的含氮杂环种类较多, 苯并咪唑、吡唑、吡啶、噻唑啉等均可用于合成此类催化剂. 此类钴配合物在丁二烯、异戊二烯的聚合

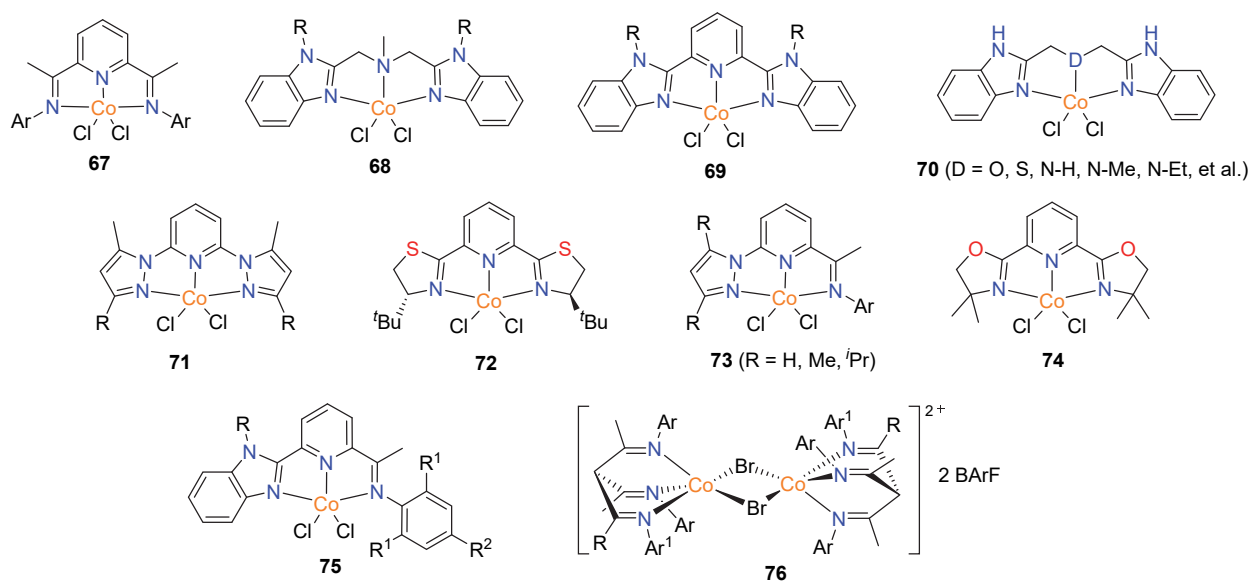
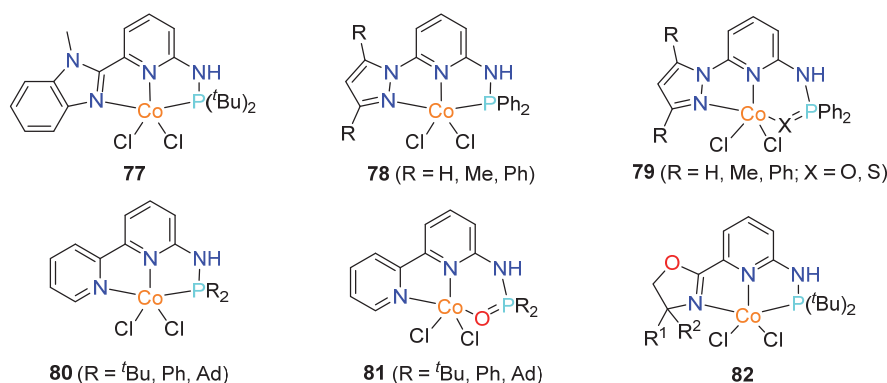


图 21 含[N,N,N]三齿配体的钴配合物

Figure 21 Cobalt complexes bearing [N,N,N] tridentate ligands

图 22 基于 PN^3 型配体及其衍生物的三齿钴配合物Figure 22 Tridentate cobalt complexes based on PN^3 -type ligands and their derivatives

中表现出优异的性能. 由此类催化剂制得的聚共轭二烯微观结构一般以 *cis*-1,4 为主, 含量在 90% 以上, 聚合物分子量分布较窄, 聚合过程大多具有活性聚合的特点. 例如, 配合物 **77**~**81**, 在 DEAC 的活化下, 均能够催化异戊二烯聚合, 且聚合过程均符合活性聚合的特征, 所得聚合物分子量分布窄, 通过调控 IP/Co 的摩尔比可以调控聚合物分子量. 配合物 **77** 和 **82** 则能够催化丁二烯高 *cis*-1,4-选择性聚合. 此外, 对于 **82**/DEAC 催化体系而言, 聚合物中 1,2-PBD 的含量还可通过向聚合体系中加入 Ph_2CyP 进行调控, 其当量越多, 1,2-PBD 含量越高, 最高可达 89.5%.

2.3.3 基于水杨醛亚胺及其衍生物的钴配合物

2006 年, Endo 等^[96]报道了水杨醛亚胺钴配合物 **83a** 和 **83b**(图 23). 此类配合物, 在 MAO/Co=500、聚合温度为 20 °C 的条件下, 可以高选择性催化丁二烯聚合, 制备主要为 *cis*-1,4-结构的 PBD, 其含量最高可达 95.9%. 但催化剂 **83b** 活性较低, 在 1 h 内单体转化率仅为 8.7%. 2014 年, 龚狄荣和张学全等^[97]合成了一系列基于水杨醛亚胺的三齿钴配合物 **84** 和 **85**. 在 DEAC 的活化下, 催化剂可以在 1 h 内以中等至较高产率催化丁二烯聚合. 所得聚合物分子量较高, M_n 在 $7.4 \times 10^4 \sim 22.7 \times 10^4$ 之间, PDI 较窄(1.5~3.1); 微观结构以 *cis*-1,4 为主, 其含量最高可达 96.9%. 其中, 当配位基团为喹啉基时催化剂 **85** 热稳定性较高, 在 25~80 °C 的温度范围内均能保持较高活性, 甚至随着温度的升高催化活性略微上升, 且其选择性基本保持不变. 相比于 **83a** 和 **83b**, 边臂基团的引入能够起到稳定金属中心的作用, 因此 **84** 和 **85** 的催化活性大大提高.

总之, 此类催化剂能够以高选择性地催化丁二烯聚合. 所得聚丁二烯以 *cis*-1,4-结构为主, 其含量最高可达 96% 左右. 对于此类催化剂而言, 亚胺 N 原子上的基团

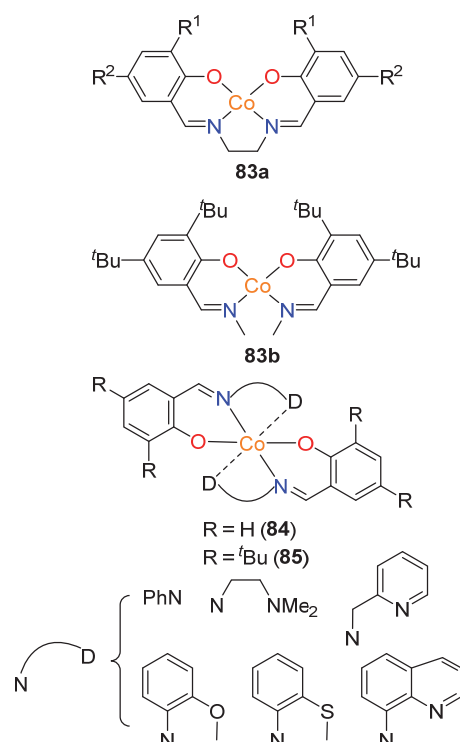


图 23 基于水杨醛亚胺及其衍生物的钴配合物

Figure 23 Cobalt complexes based on imino-salicylaldehyde and its derivatives

对催化剂活性、热稳定性等有较大影响. 因此, 可以通过调整氮原子上的取代基来对催化剂的性能进行精细调控.

2.3.4 含[P,N,P]三齿配体的钴配合物

2012 年, 李伯耿课题组^[98]制备了一系列含[P,N,P]的双齿或三齿钴配合物 **86a**~**86f**(图 24), 配合物在助催化剂 EASC 或 MAO 的活化下, 可以应用于丁二烯的聚合. 其中, EASC 活化效果明显优于 MAO. 当使用 EASC 进行活化, 聚合温度为 25 °C 时, 聚合物中微观结构以 *cis*-1,4-结构为主, 其含量最高可达 98.4%.

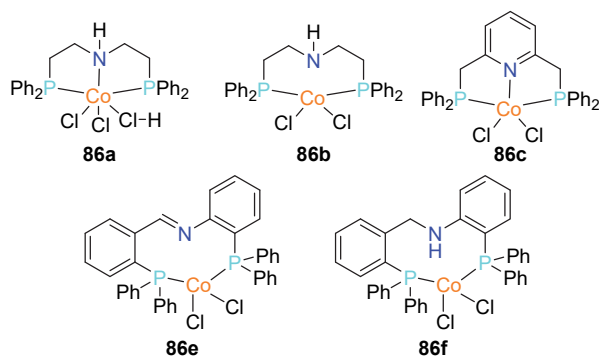


图 24 含[P,N,P]三齿配体的钴配合物

Figure 24 Cobalt complexes bearing [P,N,P] tridentate ligands

2.3.4 含其它类型配体的三齿钴配合物

2012 年, 李伯耿课题组^[99]报道了含羟基的[N,N,O]三齿钴配合物 **87** 和 **88**(图 25). 两类催化剂在 EASC 的活化下, 顺利催化了丁二烯的聚合. 聚合产物以 *cis*-1,4-结构为主, 含量最高可达 96.6%; 聚合物分子量较高, M_n 为 $1.54 \times 10^5 \sim 3.08 \times 10^5$, PDI 在 1.31~1.94 之间. 同样地, 龚狄荣等报道的含吡啶基的[N,N,O]三齿钴配合物 **89** 在 MAO 的存在下, 也能够催化丁二烯聚合得到 *cis*-1,4-结构占 97.1% 的 PBD. 2019 年, 龚狄荣课题组^[100]报道了[O,N,O]和[O,O,O]三齿钴配合物 **90** 和 **91**, 并将它们用于异戊二烯聚合中. 其中, **91a** 和 **91b** 的活性较高, 在 DEAC 的存在下, 它们表现出较高活性(30 min 内, 单体转化率可达 99%); 聚合物 PDI 较窄, 约为 2.0, 数均分子量 M_n 最高可达 3.79×10^5 ; 但催化剂选择性差. 作者也尝试将催化剂用于其它的共轭二烯单体的聚合中, 如丁二烯、月桂烯, 但其催化活性大大降低, 在 6 h 内, 单

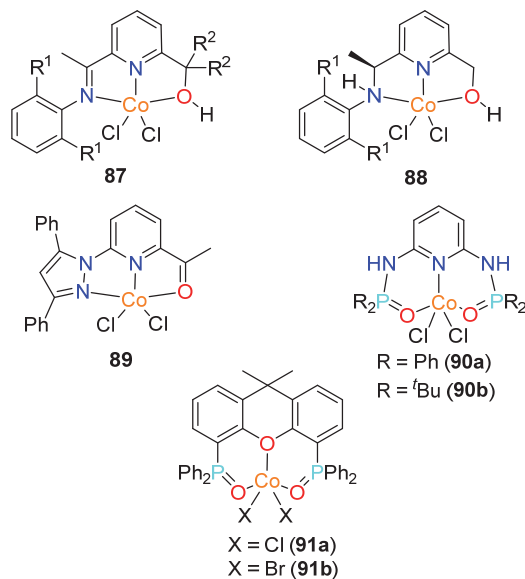


图 25 含其它类型配体的三齿钴配合物

Figure 25 Tridentate cobalt complexes bearing other types of ligands

体转化率分别为 10% 和 24%.

相比于[N,N,N]三齿钴催化剂, 这类含有氧原子配位的三齿钴配合物研究相对较少. 相比于 N 原子, O 原子更难以通过改变取代基来实现结构修饰.

3 钴配合物催化降冰片烯聚合

钴配合物催化降冰片烯的机理如图所示. 在聚合过程中, 活性物种与降冰片烯配位形成中间体 II; 随后单体进行插入, 形成中间体 III; 再不断进行配位-插入过程, 最终生成聚降冰片烯(图 26). 降冰片烯聚合的基本过程与乙烯聚合类似, 不同的是, 由于中间体 III 特殊的空间几何结构, 金属中心难以发生 β -H 消除反应, 因此由钴配合物催化得到的聚降冰片烯通常具有较高的分子量.

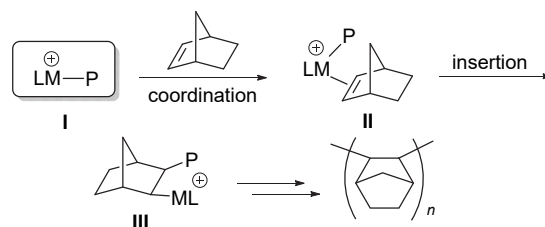


图 26 降冰片烯聚合的可能机理

Figure 26 Possible mechanism of norbornene polymerization

1998 年, Heitz 等^[101]报道了以双(1,3-二羰基)钴配合物 **92**(图 27)为催化剂、MMAO 为助催化剂催化降冰片烯的聚合. 当 R^1 为 Ph、 R^2 为 Me 时, 催化剂表现出最高活性, 达 $2.65 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物分子量 M_n 为 4×10^5 , PDI 为 1.6. Pelascini 等^[102-103]利用吡啶双亚胺钴配合物 **93** 为催化剂, MAO (Al/Co=400) 为助催化剂, 在 35 °C 实现了降冰片烯的聚合, 聚合物分子量 M_w 最高可达 2.4×10^6 . 但配合物的活性均不高, 最高仅为 $1.33 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 2004 年, Sato 等^[104]报道了首例降冰片烯的可控加成聚合, 作者利用合成的一系列三联吡啶钴配合物 **94** 为催化剂, d-MAO(去除溶剂的甲基铝氧烷)为助催化剂, 在氯苯中进行了降冰片烯的聚合. 2005 年, 伍青课题组^[105]合成了一种含 β -酮胺配体的钴配合物 **95**. 在 MAO 为助催化剂、聚合温度为 60 °C 的条件下, 该配合物能够催化降冰片烯聚合, 合成高分子量的聚降冰片烯. 然而, 其催化活性仅为 $2.97 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 2009 年, 张道等^[106]报道了首例苯胺-亚胺钴配合物 **96**, 该催化剂在 MAO 的活化下能够高效催化降冰片烯聚合, 其催化活性最高可达 $2.55 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 同时, 所得聚合物具有较高的分子量, 粘均分子量 M_v 为 1.43×10^6 . 2011 年, Benade 等^[107]合成了含吡啶基团的[N,N]双齿钴配合物 **97a** 和 **97b**, 然而该催化剂在降冰片烯聚合中仅表现较低活性, 在 MAO 的活化下, 1 h 内

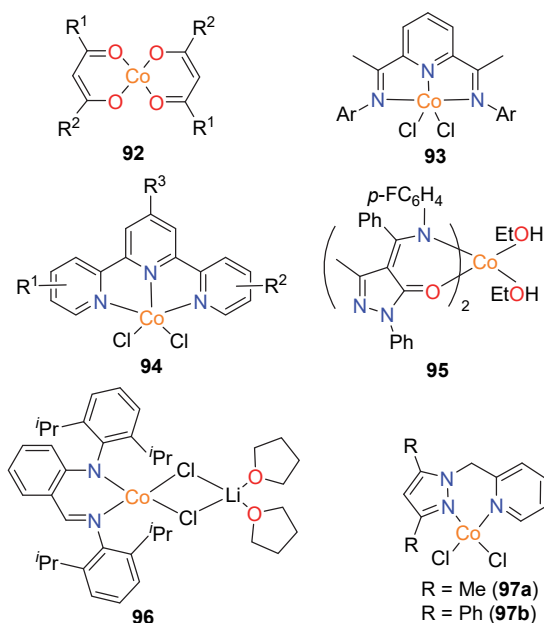


图 27 用于催化降冰片烯聚合的钴配合物

Figure 27 Cobalt complexes used for polymerization of norbornene

单体转化率只有 27%。

总的来说, 钴配合物能够用于降冰片烯聚合, 所得聚合物分子量通常较高, 聚合物分子量分布较窄, 但目前研究较少。钴配合物在降冰片烯聚合中的活性不高是限制其在此领域中的应用的重要因素。

4 钴配合物催化丙烯酸酯类单体聚合

钴配合物催化丙烯酸酯等极性单体聚合的机理如图 28 所示。首先, 活性物种与极性单体发生 π -配位生成中间体 I; 随后, 该中间体发生 2,1-插入或 1,2-插入分别生成两种活性中间体 II、III; 接着继续发生配位-插入, 使聚合物链不断增长。与乙烯聚合相比, 由于丙烯酸酯等极性单体中的极性官能团与金属中心存在较强的配位作用, 因此极性单体容易与金属中心发生 σ -配位, 从而导致催化剂失活, 抑制极性单体的继续插入; 除 β -H 消除反应外, 活性中间体 II、III 还易发生 β -X 消除反应; 此外, 活性中间体 II、III 在金属中心与官能团配位后易形成稳定的物种, 不利于后续的烯烃插入。

钴性质稳定, 具有低亲氧性等特点, 因此钴配合物能够在一些极性单体, 特别是丙烯酸酯类单体的聚合中同样具有较大应用前景。其配体类型以水杨醛亚胺和吡啶亚胺类为主。

丙烯酸酯类单体聚合时会出现立体异构现象(图 29), 包括等规立构(isotactic)、间规立构(syndiotactic)以及无规立构(atactic)。聚合物的构型对熔点等性质有较大影响。

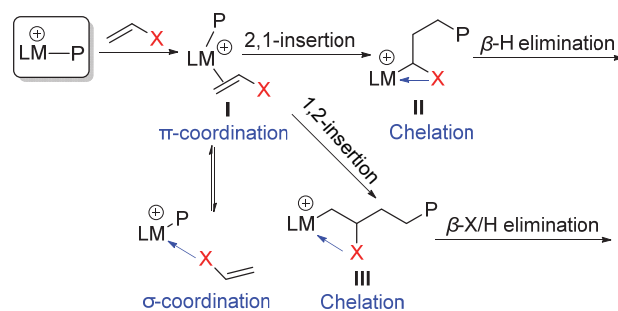


图 28 丙烯酸酯类单体聚合的可能机理

Figure 28 Possible mechanism of acrylates polymerization

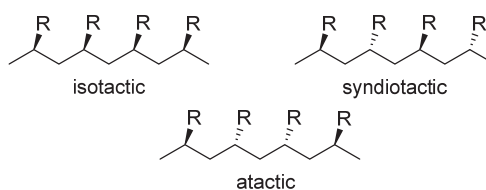


图 29 立体异构现象示意图

Figure 29 The phenomenon of stereoisomerism

4.1 基于水杨醛亚胺配体及其衍生物的钴配合物

2008 年, Kim 等^[108]报道了双(水杨醛亚胺)钴配合物 98(图 30)催化甲基丙烯酸甲酯的聚合。该催化剂具有中等催化活性, 得到的聚合物具有中等分子量, M_n 最高为 5.9×10^4 。聚合物具有较宽的 PDI (6.96~15.9), 这也说明聚合过程中可能存在多种活性物种。Adnan 等^[109-110]使用双(水杨醛亚胺)钴配合物 99a 和 99b, 在助催化

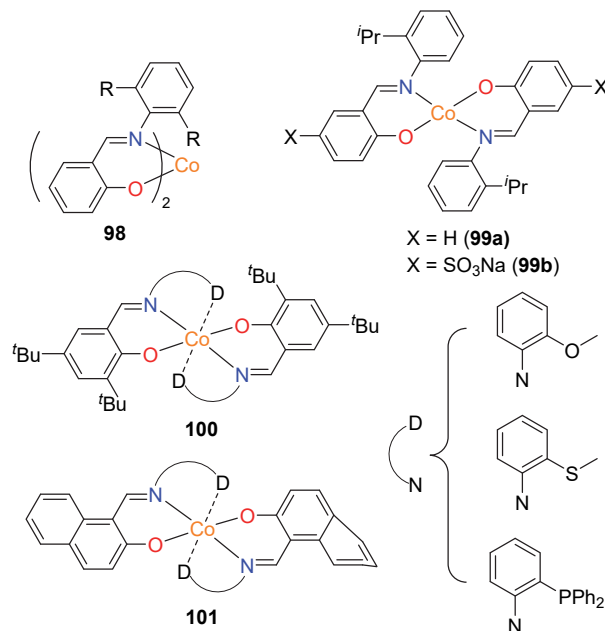


图 30 基于水杨醛亚胺配体及其衍生物的钴配合物

Figure 30 Cobalt complexes based on imino-salicylaldehyde ligands and their derivatives

剂 MAO 的活化下,进行了丙烯酸叔丁酯的聚合. 聚合物分子量分布极窄,分别为 1.09 和 1.06. 2019 年,龚狄荣课题组^[111]合成了一系列基于水杨醛亚胺的三齿钴配合物 **100** 和 **101**. 这些配合物使用 MAO、MMAO、Al(*i*-Bu)₃ 或 AlEt₃ 均可顺利活化并催化 MMA 发生聚合,其中 Al(*i*-Bu)₃ 是最佳的助催化剂. 催化剂热稳定性高,在 100 °C 时,1 h 内单体转化率仅有略微下降. 所得聚合物 PDI 较窄,且以间规构型为主. 而含 P 的配合物催化性能最佳,1 h 内单体转化率最高(分别为 72.6% 和 75.6%),所得聚合物分子量也较高($M_n = 1.48 \times 10^5$),间规度为 85%.

从上述例子可以发现,对于这一类配合物而言,增加钴中心的电荷密度有助于提高催化剂的活性. 例如,将 **99a** 中的 H 换为磺酸基后得到的 **99b**,催化剂活性明显降低;而配合物 **100** 和 **101** 则在引入额外的配位基团后催化剂活性得到提高.

4.2 基于吡啶亚胺配体及其衍生物的钴配合物

2019 年, Park 等^[112]报道了吡啶亚胺钴配合物 **102**(图 31),该配合物在 MMAO/Co=250 的条件下,能够顺利催化 MMA 的聚合,其聚合产物以间规构型为主,聚合物分子量较高 M_n 为 8.53×10^5 . 2021 年, Lee 等^[113]利用含吡啶亚胺配体的钴配合物(**103a**~**103f**)为催化剂,在 MMAO/Co=500、聚合温度为 60 °C 的条件下,进行了 MMA 的聚合. 催化剂 **103f** 的活性最高. 聚合产物以间规构型为主,聚合物 PDI 较窄(1.37~2.50),且二者不

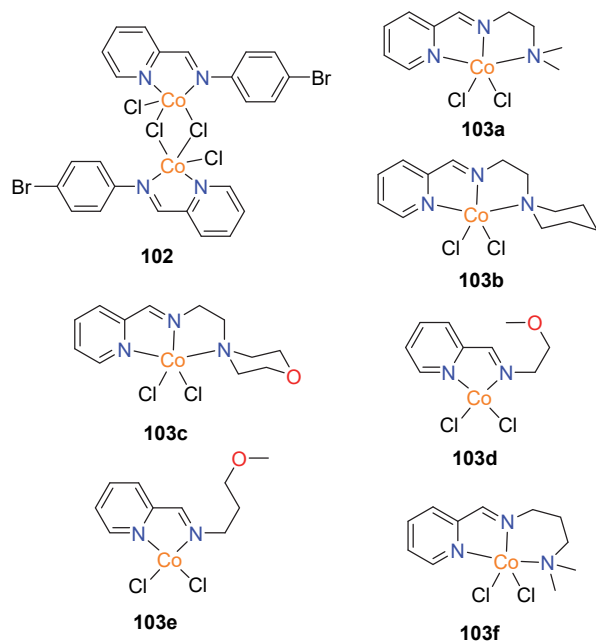


图 31 基于吡啶亚胺配体及其衍生物的钴配合物

Figure 31 Cobalt complexes based on imino-pyridine ligands and their derivatives

受催化剂结构影响. 所得聚合物具有较高分子量, M_w 最高可达 1.16×10^6 . 总的来说,两类配合物在 MMAO 等助催化剂的活化下,均能够催化 MMA 等单体聚合,所得聚合物以间规构型为主,分子量较高,分子量分布窄.

4.3 含其它类型配体的钴配合物

2003 年, Kim 等^[114]成功将吡啶双亚胺钴配合物 **104**(图 32)应用于 MMA 的配位聚合中,然而此类催化剂催化活性较低,聚合物分子量也较低. Repo 等^[115]利用钴配合物 **105**~**107**,在 MAO 的存在下进行了丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯(*t*-BA)的聚合. 2011 年, Lee 等^[116]以钴配合物 **108** 为催化剂,在 MMAO/Co=500、聚合温度为 0~60 °C 的条件下,进行了 MMA 的聚合. 催化剂在聚合温度为 60 °C 时,催化活性最高可达 $1.143 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;而在 50 °C 时,聚合物重均分子量 M_w 最大为 1.34×10^6 . 此外,作者还探究了聚合温度对聚合物规整度的影响,结果显示,随着温度的降低聚合物等规度增加;当聚合温度降至 0 °C 时,等规聚合物含量可达 93.64%. Ahn 等^[117]利用钴配合物 **109**~**111**,在 MMAO/Co=500、聚合温度为 60 °C 的条件下,顺利地催化了 MMA 的聚合,所得的聚合物具有较高分子量($9.71 \times 10^5 \sim 14.2 \times 10^5$)及较窄的分子量分布(PDI <

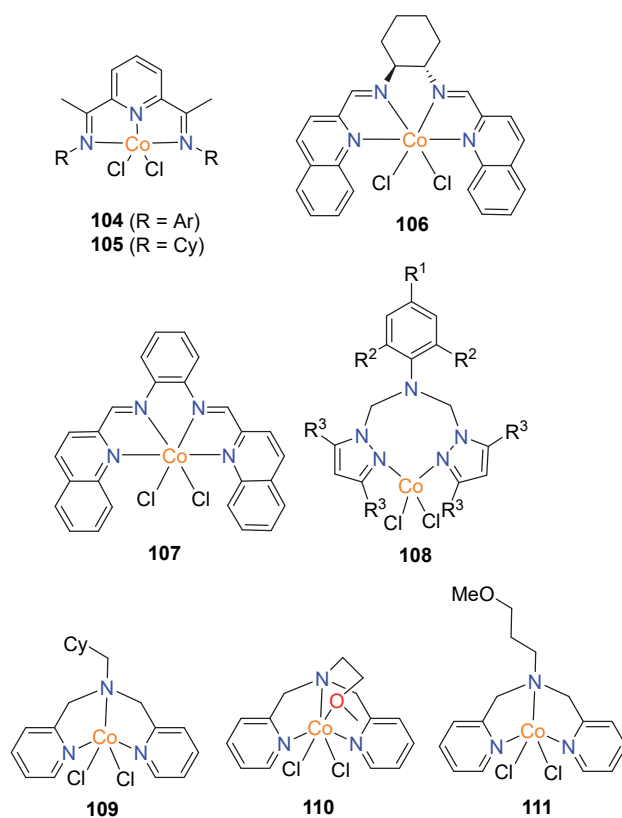


图 32 含其它类型配体的钴配合物

Figure 32 Cobalt complexes bearing other types of ligands

2). 催化剂活性与金属中心附近空间位阻有关, 较大的位阻会阻碍单体与金属中心之间的配位, 因此位阻较小的 **111** 催化活性较高. 总而言之, **104~111** 虽然能够在助催化剂的作用下顺利催化 MMA 等单体的聚合, 但其催化活性有待提高.

5 结论

在过去几十年里, 钴配合物在烯烃配位聚合中应用十分广泛, 聚合的单体丰富多样, 例如: 乙烯、共轭二烯、降冰片烯、丙烯酸酯类等. 在乙烯聚合领域, 钴配合物能够催化乙烯发生齐聚或均聚, 配体类型以[N,N]双齿或[N,N,N]三齿为主. 聚合过程中常用的助催化剂为 MAO 或 MMAO. 在钴催化的乙烯聚合中, 齐聚往往更为普遍. 钴配合物能够以高活性、高选择性地催化乙烯得到丁烯. 当乙烯发生均聚时, 聚合产物支化度低并呈现高度线性. 用于催化共轭二烯聚合的钴配合物, 其配体类型十分丰富, 包括[N,N]、[N,N,N]、[N,N,O]等多种类型. 其活化方式可以分为两类: 一类是使用单独的烷基铝(例如 EASC、DEAC、MAO), 另一类则使用烷基铝/有机硼盐混合体系. 丁二烯一般使用单独的烷基铝为助催化剂, 聚合产物往往以 *cis*-1,4-结构为主. 此外, 在丁二烯聚合中可以通过额外添加膦配体来调控 1,2-结构的含量; 而在异戊二烯的聚合中则能够提高 3,4-结构的含量. 与丁二烯类似, 异戊二烯以单独的烷基铝活化时, 产物一般也以 *cis*-1,4-结构为主. 当选用混合体系活化时, 聚合产物倾向于生成 *trans*-1,4-结构为主的聚合产物, 但是在此条件下催化剂活性有所降低, 聚合物分子量也一般较低. 钴配合物催化降冰片烯聚合的例子相对较少, 聚合过程通常使用 MAO 为助催化剂, 但得到的聚合物分子量一般较高. 由于低亲氧性等特点, 钴配合物在丙烯酸酯类单体聚合中同样应用广泛, 其配体类型主要包括, 水杨醛亚胺类、亚胺基吡啶类等; 通常选择 MAO 或 MMAO 进行活化; 单体包括 MA、MMA、*t*-BA 等; 聚合结果倾向于生成间规构型产物.

总而言之, 近几十年来钴配合物在烯烃聚合中的应用发展迅速, 得到了十分广泛的研究. 然而, 钴配合物的实际应用仍面临着一些挑战, 例如热稳定性差、催化剂使用寿命短、不利于连续生产等, 这些都是亟待解决的问题.

References

- [1] Sturzel, M.; Mihan, S.; Mulhaupt, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1398.
- [2] Bahuleyan, B. K.; Ahn, I. Y.; Appukuttan, V.; Lee, S. H.; Ha, C.-S.; Kim, I.; Suh, H. *Macromol. Res.* **2010**, *18*, 701.
- [3] Horne, S. E.; Kiehl, J. P.; Shipman, J. J.; Folt, V. L.; Gibbs, C. F.; Willson, E. A.; Newton, E. B.; Reinhart, M. A. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 784.
- [4] Ricci, G.; Sommazzi, A.; Masi, F.; Ricci, M.; Boglia, A.; Leone, G. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 661.
- [5] Wang, B.; Cui, D.; Lv, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1983.
- [6] Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.
- [7] Coates, G. W. *Dalton Trans.* **2002**, 467.
- [8] Redshaw, C.; Tang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4484.
- [9] Tan, C.; Chen, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7192.
- [10] Wang, F.; Chen, C. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 2354.
- [11] Tan, C.; Chen, C. *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 1137.
- [12] Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [13] Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
- [14] Wang, Z.; Solan, G. A.; Zhang, W. J.; Sun, W.-H. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *363*, 92.
- [15] Schmidt, G. F.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1443.
- [16] Daugulis, O.; Brookhart, M.; White, P. S. *Organometallics* **2003**, *22*, 4699.
- [17] Hyatt, M. G.; Guironnet, D. *Organometallics* **2019**, *38*, 788.
- [18] Zhao, Y.; Jung, J.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18832.
- [19] Laine, T. V.; Klinga, M.; Maaninen, A.; Aitola, E.; Leskela, M. *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 968.
- [20] Rosa, V.; Carabineiro, S. A.; Avilés, T.; Gomes, P. T.; Welter, R.; Campos, J. M.; Ribeiro, M. R. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 769.
- [21] Bianchini, C.; Mantovani, G.; Meli, A.; Migliacci, F.; Laschi, F. *Organometallics* **2003**, *22*, 2545.
- [22] Sun, W.-H.; Tang, X. B.; Gao, T. L.; Wu, B.; Zhang, W. J.; Ma, H. W. *Organometallics* **2004**, *23*, 5037.
- [23] Xiao, T. P. F.; Lai, J. J.; Zhang, S.; Hao, X.; Sun, W.-H. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 462.
- [24] Song, S. J.; Zhao, W. Z.; Wang, L.; Redshaw, C.; Wang, F. S.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3029.
- [25] Xiao, T. P. F.; Hao, P.; Kehr, G.; Hao, X.; Erker, G.; Sun, W.-H. *Organometallics* **2011**, *30*, 4847.
- [26] Song, S. J.; Xiao, T. P. F.; Redshaw, C.; Hao, X.; Wang, F. S.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2594.
- [27] Wang, M.; Yu, X. M.; Shi, Z.; Qian, M. X.; Jin, K.; Chen, J. H.; He, R. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 127.
- [28] Wang, L.; Zhang, C.; Wang, Z.-X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2477.
- [29] Sun, W.-H.; Hao, P.; Zhang, S.; Shi, Q.; Zuo, W.; Tang, X.; Lu, X. *Organometallics* **2007**, *26*, 2720.
- [30] Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [31] Takeuchi, D. In *Organometallic Reactions and Polymerization*, Eds.: Osakada, K., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, **2014**, pp. 119~167.
- [32] Flisak, Z.; Sun, W.-H. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4713.
- [33] Sun, W.-H.; Hao, P.; Li, G.; Zhang, S.; Wang, W. Q.; Yi, J. J.; Asma, M.; Tang, N. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4506.
- [34] Gao, R.; Wang, K. F.; Li, Y.; Wang, F. S.; Sun, W.-H.; Redshaw, C.; Bochmann, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *309*, 166.
- [35] Yu, J.; Huang, W.; Wang, L.; Redshaw, C.; Sun, W.-H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10209.
- [36] He, F.; Zhao, W.; Cao, X.-P.; Liang, T.; Redshaw, C.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 209.
- [37] Mahmood, Q.; Ma, Y.; Hao, X.; Sun, W.-H. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, 4857.
- [38] Yan, Y.; Yuan, S.-F.; Liu, M.; Solan, G. A.; Ma, Y.-P.; Liang, T.-L.; Sun, W.-H. *Chin. J. Polym. Sci.* **2022**, *40*, 266.

- [39] Wang, S. L.; Zhao, W. Z.; Hao, X.; Li, B. X.; Redshaw, C.; Li, Y. S.; Sun, W. -H. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 731, 78.
- [40] Han, M.; Oleynik, I. I.; Liu, M.; Ma, Y.; Oleynik, I. V.; Solan, G. A.; Liang, T.; Sun, W. -H. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, 36, 6529.
- [41] Liu, J.-Y.; Zheng, Y.; Hu, N.-H.; Li, Y.-S. *Chin. J. Chem.* **2006**, 24, 1447.
- [42] Antonov, A. A.; Semikolenova, N. V.; Talsi, E. P.; Bryliakov, K. P. *J. Organomet. Chem.* **2019**, 884, 55.
- [43] Wang, L.; Sun, W.-H.; Han, L.; Yang, H.; Hu, Y.; Jin, X. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 658, 62.
- [44] Jie, S. Y.; Zhang, S.; Wedeking, K.; Zhang, W.; Ma, H. W.; Lu, X. M.; Deng, Y.; Sun, W.-H. *C. R. Chim.* **2006**, 9, 1500.
- [45] Pelletier, J. D. A.; Champouret, Y. D. M.; Cadarso, J.; Clowes, L.; Gañete, M.; Singh, K.; Thanarajasingham, V.; Solan, G. A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4114.
- [46] Jie, S.; Zhang, S.; Sun, W. -H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5584.
- [47] Zhang, M.; Hao, P.; Zuo, W. W.; Jie, S. Y.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 483.
- [48] Zhang, M.; Gao, R.; Hao, X.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3867.
- [49] Wang, K.; Wedeking, K.; Zuo, W.; Zhang, D.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1073.
- [50] Zhang, S.; Sun, W.-H.; Xiao, T. P.; Hao, X. *Organometallics* **2010**, 29, 1168.
- [51] Appukuttan, V. K.; Liu, Y.; Son, B. C.; Ha, C. S.; Suh, H.; Kim, I. *Organometallics* **2011**, 30, 2285.
- [52] Sun, W.-H.; Kong, S. L.; Chai, W. B.; Shiono, T.; Redshaw, C.; Hu, X. Q.; Guo, C. Y.; Hao, X. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 447, 67.
- [53] Ba, J. J.; Du, S. Z.; Yue, E. L.; Hu, X. Q.; Flisak, Z.; Sun, W.-H. *RSC Adv.* **2015**, 5, 32720.
- [54] Huang, F.; Zhang, W.; Yue, E.; Liang, T.; Hu, X.; Sun, W.-H. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 657.
- [55] Zhang, R.; Huang, Y.; Solan, G. A.; Zhang, W.; Hu, X.; Hao, X.; Sun, W.-H. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 8175.
- [56] Han, M.; Zuo, Z.; Ma, Y.; Solan, G. A.; Hu, X.; Liang, T.; Sun, W.-H. *RSC Adv.* **2021**, 11, 39869.
- [57] Han, M.; Zhang, Q.; Oleynik, I.; Suo, H.; Solan, G. A.; Oleynik, I. V.; Ma, Y.; Liang, T.; Sun, W.-H. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 4774.
- [58] Suo, H.; Oleynik, I. V.; Oleynik, I. I.; Solan, G. A.; Ma, Y.; Liang, T.; Sun, W.-H. *Polymer* **2021**, 213, 123294.
- [59] Zhang, R.; Oleynik, I. V.; Li, J.; Solan, G. A.; Ma, Y.; Jin, L.; Oleynik, I. I.; Hu, X.; Sun, W.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 3956.
- [60] Zuo, Z.; Han, M.; Ma, Y.; Solan, G. A.; Hu, X.; Liang, T.; Sun, W. H. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, 36, 6500.
- [61] Zada, M.; Guo, L.; Zhang, W.; Ma, Y.; Liang, T.; Sun, W.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 720.
- [62] Han, M.; Oleynik, I. I.; Ma, Y.; Oleynik, I. V.; Solan, G. A.; Liang, T.; Sun, W.-H. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, 35, 6429.
- [63] Karam, A.; Tena, R.; Martinez, M.; Lopez-Linares, F.; Albano, C.; Diaz-Barrios, A.; Sanchez, Y.; Catari, E.; Casas, E.; Pekerar, S.; Alborno, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 265, 127.
- [64] Abbo, H. S.; Titinchi, S. J. *J. Catal. Lett.* **2010**, 139, 90.
- [65] Ngcobo, M.; Nyamato, G. S.; Ojwach, S. O. *Mol. Catal.* **2019**, 478, 110590.
- [66] Champouret, Y.; Hashmi, O. H.; Visseaux, M. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 390, 127.
- [67] Takeuchi, M.; Shiono, T.; Soga, K. *Polym. Int.* **1992**, 29, 209.
- [68] Ricci, G.; Forni, A.; Boglia, A.; Motta, T.; Zannoni, G.; Canetti, M.; Bertini, F. *Macromolecules* **2005**, 38, 1064.
- [69] Ricci, G.; Leone, G.; Boglia, A.; Boccia, A. C.; Zetta, L. *Macromolecules* **2009**, 42, 9263.
- [70] Ricci, G.; Leone, G.; Pierro, I.; Zanchin, G.; Forni, A. *Molecules* **2019**, 24, 2308.
- [71] Ricci, G.; Leone, G.; Zanchin, G.; Palucci, B.; Forni, A.; Sommazzi, A.; Masi, F.; Zacchini, S.; Guelfi, M.; Pampaloni, G. *Molecules* **2021**, 26, 4067.
- [72] Liu, H.; Wang, F.; Jia, X. Y.; Liu, L.; Bi, J. F.; Zhang, C. Y.; Zhao, L. P.; Bai, C. X.; Hu, Y. M.; Zhang, X. Q. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, 391, 25.
- [73] Dai, Q.; Jia, X.; Yang, F.; Bai, C.; Hu, Y.; Zhang, X. *Polymers* **2016**, 8, 12.
- [74] Guo, L.; Jing, X.; Xiong, S.; Liu, W.; Liu, Y.; Liu, Z.; Chen, C. *Polymers* **2016**, 8, 389.
- [75] Zhu, G.; Zhang, X.; Zhao, M.; Wang, L.; Jing, C.; Wang, P.; Wang, X.; Wang, Q. *Polymers* **2018**, 10, 934.
- [76] Wang, X.; Fan, L.; Huang, C.; Liang, T.; Guo, C.-Y.; Sun, W.-H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54, 3609.
- [77] Alnajrani, M. N.; Mair, F. S. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 10435.
- [78] Fang, L.; Zhao, W. P.; Han, C.; Liu, H.; Hu, Y. M.; Zhang, X. Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 609.
- [79] Zhang, X. H.; Zhu, G. Q.; Mahmood, Q.; Zhao, M. M.; Wang, L.; Jing, C. Y.; Wang, X. W.; Wang, Q. G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2019**, 57, 767.
- [80] Lin, W. H.; Zhang, L. P.; Suo, H. Y.; Vignesh, A.; Yousuf, N.; Hao, X.; Sun, W.-H. *New J. Chem.* **2020**, 44, 8076.
- [81] Liu, L.; Wang, F.; Zhang, C.; Liu, H.; Wu, G.; Zhang, X. *Mol. Catal.* **2022**, 517, 112044.
- [82] Kim, J. S.; Ha, C.-S.; Kim, I. *e-Polymers* **2006**.
- [83] Appukuttan, V.; Zhang, L.; Ha, C. S.; Kim, I. *Polymer* **2009**, 50, 1150.
- [84] Appukuttan, V.; Zhang, L.; Ha, J. Y.; Chandran, D.; Bahuleyan, B. K.; Ha, C. S.; Kim, I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 325, 84.
- [85] Cariou, R.; Chirinos, J. J.; Gibson, V. C.; Jacobsen, G.; Tomov, A. K.; Britovsek, G. J.; White, A. J. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9039.
- [86] Gong, D.; Jia, X. Y.; Wang, B. L.; Zhang, X. Q.; Jiang, L. S. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 702, 10.
- [87] Nobbs, J. D.; Tomov, A. K.; Cariou, R.; Gibson, V. C.; White, A. J.; Britovsek, G. J. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 5949.
- [88] Gong, D.; Jia, W. G.; Chen, T.; Huang, K. W. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 464, 35.
- [89] Gong, D.; Liu, W.; Pan, W.; Chen, T.; Jia, X.; Huang, K.-W.; Zhang, X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, 406, 78.
- [90] He, A.; Wang, G.; Zhao, W.; Jiang, X.; Yao, W.; Sun, W.-H. *Polym. Int.* **2013**, 62, 1758.
- [91] Alnajrani, M. N.; Mair, F. S. *RSC Adv.* **2015**, 5, 46372.
- [92] Liu, W.; Pan, W. J.; Wang, P.; Li, W.; Mu, J. S.; Weng, G. S.; Jia, X. Y.; Gong, D.; Huang, K. W. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 436, 132.
- [93] Chen, H.; Pan, W.; Huang, K.-W.; Zhang, X.; Gong, D. *Polym. Chem.* **2017**, 8, 1805.
- [94] Zhao, J.; Chen, H.; Li, W.; Jia, X.; Zhang, X.; Gong, D. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 4088.
- [95] Gong, D.; Ying, W. L.; Zhao, J. Y.; Li, W. X.; Xu, Y. C.; Luo, Y. J.; Zhang, X. Q.; Capacchione, C.; Grassi, A. *J. Catal.* **2019**, 377, 367.
- [96] Endo, K.; Kitagawa, T.; Nakatani, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 4088.
- [97] Gong, D.; Wang, B. L.; Jia, X. Y.; Zhang, X. Q. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4169.
- [98] Chen, L.; Ai, P. F.; Gu, J. M.; Jie, S. Y.; Li, B. G. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 716, 55.
- [99] Ai, P. F.; Chen, L.; Guo, Y. T.; Jie, S. Y.; Li, B. G. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 705, 51.
- [100] Yang, D.; Gan, Q.; Chen, H.; Ying, W.; Zhao, J.; Jia, X.; Gong, D. *Inorg. Chim. Acta* **2019**, 496, 119046.
- [101] Alt, F. P.; Heitz, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1951.

- [102] Pelascini, F.; Peruch, F.; Lutz, P. J.; Wesolek, M.; Kress, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 768.
- [103] Pelascini, F.; Peruch, F.; Lutz, P. J.; Wesolek, M.; Kress, J. Y. *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 265.
- [104] Sato, Y.; Nakayama, Y.; Yasuda, H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 744.
- [105] Bao, F.; Lü, X.; Qiao, Y.; Gui, G.; Gao, H.; Wu, Q. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 957.
- [106] Zhang, D.; Yue, Q.; Wang, J. Y.; Shigeng, G. W.; Weng, L. H. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 1193.
- [107] Benade, L. L.; Ojwach, S. O.; Obuah, C.; Guzei, I. A.; Darkwa, J. *Polyhedron* **2011**, *30*, 2878.
- [108] Bahuleyan, B. K.; Chandran, D.; Kwak, C. H.; Ha, C.-S.; Kim, I. *Macromol. Res.* **2008**, *16*, 745.
- [109] Abu-Surrah, A. S.; Ibrahim, K. A.; Abdel-Halim, H. M. *Transition Met. Chem.* **2009**, *34*, 803.
- [110] Abu-Surrah, A. S.; Al-Degs, Y. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 2316.
- [111] Jia, X. Y.; Li, W. X.; Zhao, J. Y.; Yi, F. Y.; Luo, Y. J.; Gong, D. *Organometallics* **2019**, *38*, 278.
- [112] Park, S.; Lee, J.; Lee, H.; Jeong, A. R.; Min, K. S.; Nayab, S. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, 4766.
- [113] Lee, J.; Kim, K.; Lee, H.; Nayab, S. *Polyhedron* **2021**, *196*, 115003.
- [114] Kim, I.; Hwang, J.-M.; Lee, J. K.; Ha, C. S.; Woo, S. I. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 508.
- [115] Yliheikkilä, K.; Lappalainen, K.; Castro, P. M.; Ibrahim, K.; Abu-Surrah, A.; Leskela, M.; Repo, T. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 92.
- [116] Yang, M.; Park, W. J.; Yoon, K. B.; Jeong, J. H.; Lee, H. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 189.
- [117] Ahn, S. H.; Choi, S. I.; Jung, M. J.; Nayab, S.; Lee, H. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1113*, 24.

(Lu, Y.)