

第ⅣB族非茂金属烯烃聚合催化剂

陈珺娴*, 王 伟

(中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院材料科学研究所, 北京 100013)

摘要: 烯烃聚合催化剂技术的发展关系着聚烯烃工业的命脉, 而第ⅣB族非茂金属烯烃聚合催化剂作为目前催化剂研究的热点之一, 不仅具有催化活性高、共聚单体范围广以及聚合物结构可控等优点, 并且相比于茂金属催化剂而言, 合成简单、成本低廉, 有利于丰富烯烃聚合催化剂的种类和开发新型聚烯烃产品。本文按照配体的价齿类型综述了近十年来第ⅣB族非茂金属烯烃聚合催化剂的结构特点, 及其在烯烃均聚和共聚反应中的催化性能, 讨论了配体的电子效应和位阻效应对配合物催化活性以及所得聚合物的结构、分子量等性质的影响, 并对相关领域的未来发展提出了建议。

关键词: ⅣB族金属; 非茂金属催化剂; 烯烃聚合; 配体结构

引言

聚烯烃作为大宗化工产品, 广泛应用于农业、包装、电子、电器、汽车、机械、日用杂品等领域, 是工业生产和人们日常生活中最重要的合成聚合物材料。催化剂技术作为聚烯烃工业的命脉, 决定着聚烯烃领域的发展。从20世纪50年代兴起的非均相Ziegler-Natta催化剂到80年代兴起的茂金属烯烃聚合催化剂, 聚烯烃工业成功实现了对聚合行为和聚合物结构的控制^[1,2]。近二十多年, 非茂金属烯烃聚合催化剂作为新一代极具潜力的 α -烯烃均聚或者共聚催化剂, 已经引起了工业界和学术界的广泛关注。它被定义为不含环戊二烯及其衍生基团, 常用配位原子为氧、氮、磷、硫, 金属中心为过渡金属元素的有机金属配合物。这种新一代催化剂不仅保留了茂金属催化剂催化活性高、易引入多种共聚单体以及聚合物结构可控等优点, 并且具有结构多样、稳定性好、生产成本低廉等优势。因此, 非茂金属催化剂在实现聚烯烃产品的多样化、低成本等方面拥有巨大的潜力^[3]。

在众多的非茂金属催化剂中, 以ⅣB族金属元素为中心原子的非茂金属催化剂因其催化性能优良、合成简单且有利于开发新型聚烯烃产品而备受关注^[4]。配体根据所含配位点数目的不同, 可以分为单齿配体和螯合多齿配体(如二齿、三齿和四齿配体)。不同价齿的配体形成的配合物稳定性不同, 不仅极大地丰富了配合物的结构, 也使配合物催化性能的调控更加容易。本文主要按照配体与金属中心配位的不同价齿类型, 对近十年ⅣB族非茂金属烯烃聚合催化剂的研究进展进行综述。

1 单齿配体配位的金属配合物

单齿配体只含有一个配位点, 与金属中心形成单核配合物。早期ⅣB族非茂金属催化剂中含有的单齿配体主要为酚、胺基和磷亚胺基阴离子等具有给电子能力的基团^[5]。近来, Tamm等^[6]采用咪唑啉-2-亚胺类衍生物阴离子与钛形成了金属配合物**1**, 发现这类配合物在很低的助催化剂甲基铝氧烷(MAO)用量下($[Al]/[Ti] = 8 \sim 20 : 1$), 就可以催化乙烯或者丙烯聚合。其催化乙烯聚合的活性为 $228 g \cdot$

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.05.001

收稿: 2019-04-19; 修回: 2019-12-24;

作者简介: 陈珺娴(1992-), 女, 博士, 工程师, 从事单中心烯烃聚合催化剂研究;

* 通讯联系人, E-mail: chenjx123.bjhy@sinopec.com.

$\text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 催化丙烯聚合的活性比乙烯稍高^[7]。研究表明, 咪唑啉-2-亚胺具有两种共振结构, 可以将正离子稳定在咪唑环上, 而电负性的亚胺基具有很强的供电子能力, 因此咪唑啉-2-亚胺阴离子作为单齿配体也可以较好地稳定配合物, 保证其活性。将配合物 **1** 中配位的氯原子甲基化后, 配合物的催化活性变高, 证明经过 MAO 甲基化后的配合物才是真正的催化活性中心。考察助催化剂种类对于催化剂活性的影响, 发现除了 MAO 可以单独作为助催化剂以外, 三异丁基铝(TIBA)和三苯基碳四(五氟苯)硼酸(Trityl TTPB)都必须要与 MAO 一起使用才能起到活化催化剂的作用; 而 Trityl TTPB 作为助催化剂时, 会与活性中心发生络合, 抑制催化剂的活性。当配合物中含有两个咪唑啉-2-亚胺类单齿阴离子配体时, 如金属配合物 **2**, 由于位阻效应过大, 其催化乙烯聚合的活性变低($8 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$), 能够获得分子量分布很宽($\text{PDI} = 16.7$)的超高分子量聚乙烯(重均分子量 $M_w = 1.8 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[5]。Tamm 等^[8]将配合物 **2** 的一个咪唑啉-2-亚胺阴离子配体替换为苯氧基类阴离子配体, 得到金属配合物 **3**。实验结果证明, 配合物 **3** 可以高活性地催化乙烯、丙烯、1-己烯等 α -烯烃的聚合。例如, 催化乙烯聚合的活性最高达到 $2.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 催化丙烯聚合的活性最高达到 $4.9 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。改变苯环或者咪唑环上的取代基 $R^1 \sim R^4$ 的结构, 催化剂的活性就会发生很大变化, 证明了位阻效应和电子效应都对催化剂的活性具有显著影响。另外, Sun 等^[9]报道了芳基亚胺类衍生物阴离子与钛形成的金属配合物 **4**, 可以在 MAO 助催化剂作用下催化乙烯聚合, 表现出较高活性($720 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)。

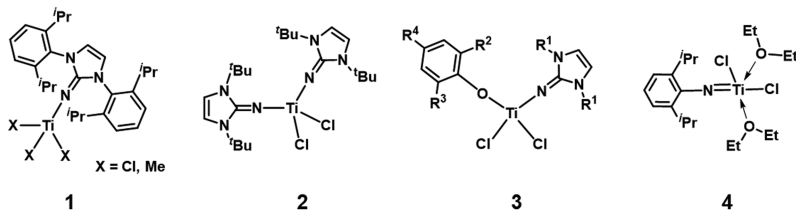


图 1 单齿配体配位的配合物 **1-4**

Figure 1 Complexes **1-4** with monodentate ligands

2 二齿配体配位的金属配合物

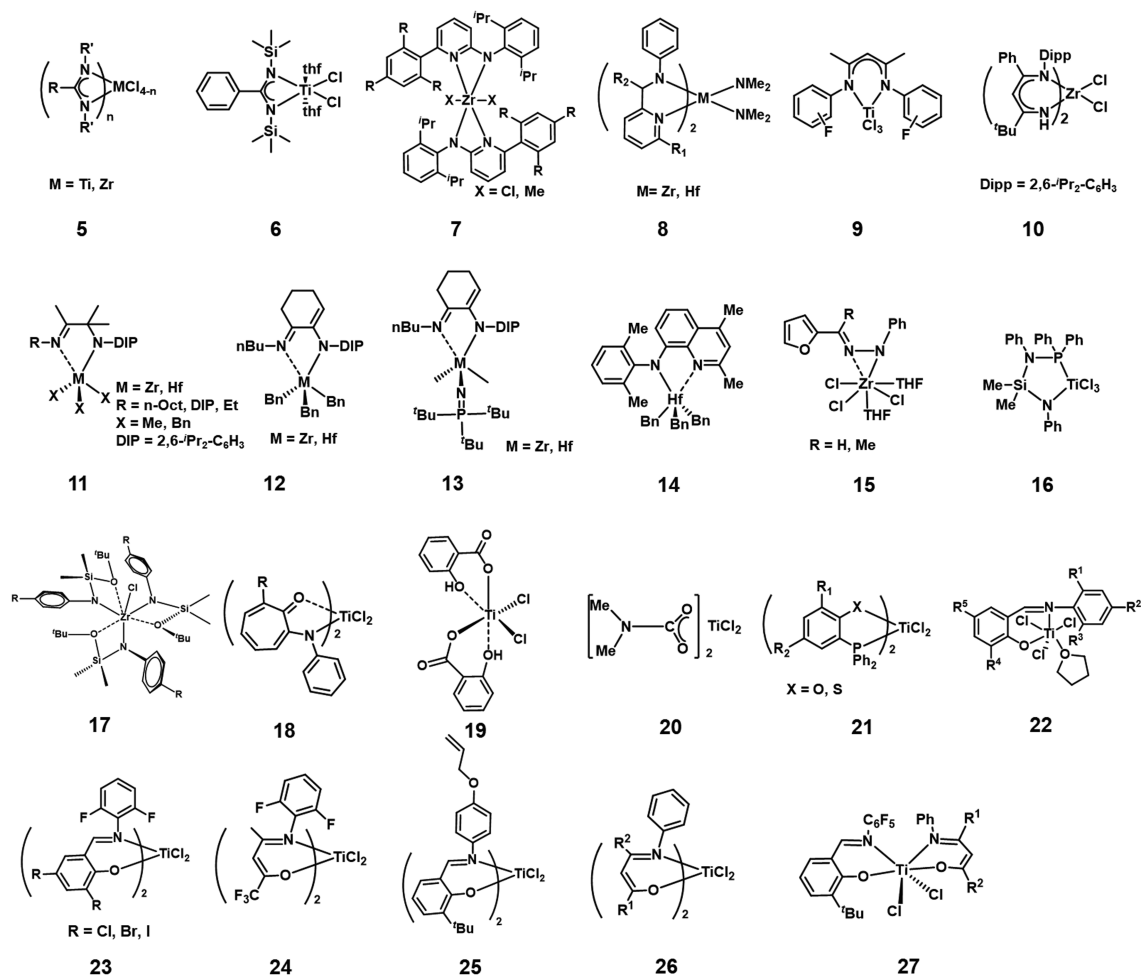
螯合多齿配体的配位点较多, 相比于单齿配体, 更有利于稳定金属配合物, 保证配合物的催化活性。含有两个配位点的螯合多齿配体为二齿配体。二齿配体按照配位的价态可以分为二齿一价阴离子配体和二齿二价阴离子配体。以下分别介绍了含有这两类配体的 IVB 族非茂金属烯烃聚合催化剂。

2.1 二齿一价阴离子金属配合物

以氮原子配位的二齿一价阴离子配体种类很多, 主要包括脒基、 β -二酮亚胺基、胺基亚胺基和氮磷等阴离子配体。以下分别介绍了含有这些种类配体的 IVB 族非茂金属烯烃聚合催化剂。

脒基阴离子配体(例如胍基和胺基吡啶)是一种被广泛研究的二齿一价氮配位的配体。早期, 脒基阴离子因为与环戊二烯基(Cp)配体具有相似的位阻效应, 而被用于代替 Cp 与金属中心配位。然而, 脒基阴离子配体相比于 Cp 更加容易通过修饰取代基实现配体电子效应和位阻效应的调节, 从而影响配合物的性质, 得到多种多样的 IVB 族脒基阴离子金属配合物, 极大地丰富了非茂金属烯烃聚合催化剂的种类。另外, 脒基阴离子是 4 电子配位, 相比于单茂结构的配体更有利于增加金属中心的亲电性, 提高 α -烯烃聚合的活性^[10,11]。例如胍基类衍生物阴离子与钛或者锆形成的金属配合物 **5**, 可以催化乙烯或者丙烯聚合^[10~12,13]。但是由于催化剂稳定性差, 催化活性一般小于 $100 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。Chadwick 等^[14]将金属配合物 **6** 负载于 AlEt_3 和 MgCl_2 /乙醇反应得到的载体上, 提高了催化剂的稳定性, 使其催化乙烯聚合的活性达到了 $2.3 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。胺基吡啶类衍生物阴离子与金属中心形成

的配合物,催化乙烯聚合的活性相比于不经负载的胍基类阴离子金属配合物有所提高。例如 Kretschmer 等^[15]报道了 2,6-二烷基苯取代的胺基吡啶阴离子与锆形成的金属配合物 **7**。当 X=Cl 时,配合物 **7** 在 MAO 存在下,催化乙烯聚合的活性为 $280 \sim 328 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$; 当 X=Me 时,以 $[\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ($\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) 和四异丁基铝氧烷(TIBAO)作为助催化剂,配合物 **7** 可以催化乙烯聚合,催化活性为 $444 \sim 760 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。此外,吡啶环上的取代基可以通过位阻效应影响催化剂的活性,当位阻增大时,如由 2,6-二烷基苯基变为 2,4,6-三烷基苯基,配合物 **7** 可以催化乙烯进行活性聚合,催化活性达到 $1.4 \sim 3.8 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。Pellecchia 等^[16]报道了一系列胺基吡啶类衍生物阴离子与锆或铪形成的金属配合物 **8**,探索了不同取代基和助催化剂对配合物催化乙烯或者丙烯聚合的效果。实验证明,当采用 $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ -MAO 作为助催化剂时,配合物 **8** 可以催化乙烯聚合得到超高分子量聚乙烯,催化活性最高为 $255 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,聚乙烯重均分子量最高可达 $3.1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,PDI 为 2.1~9.1。但是配合物 **8** 催化丙烯聚合的活性很低,得到无规聚丙烯。

图2 二齿一价配体配位的配合物 **5-27**Figure 2 Complexes **5-27** with monovalent bidentate ligands

β -二酮亚胺基衍生物阴离子配体可以与金属中心形成六元环型配合物,这类配体与茂环阴离子等电子,且容易制备、合成成本低,所以备受研究人员的关注。Xie 等^[17]设计合成了一系列氟取代的芳基 β -二亚胺钛配合物 **9**。当以改性甲基铝氧烷(MMAO)作为助催化剂时,氟取代的配合物 **9** 催化乙烯聚合的活

性大于烷基取代的配合物。实验证明,氟取代基的位置和数量对配合物的催化活性有显著影响。当芳环上亚胺基邻位存在氟取代基,或者邻位氟取代基的数量越多时,配合物催化乙烯聚合的活性就越高,最高达到 $1.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$;而当间位和对位存在氟取代基时,配合物催化乙烯聚合的活性较弱,小于 $46 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。作者认为邻位取代的氟原子与乙烯单体产生非共价相互作用,有利于乙烯与金属中心配位,从而提高了配合物的催化活性。Sun 等^[18]利用 ZrCl_4 与相应的 β -二酮亚胺锂反应,高效合成了不对称金属配合物 **10**。这类配合物可被 MAO 活化,在 $1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$ 乙烯压力下,催化乙烯聚合具有较高活性 ($0.29 \sim 1.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$),可以得到超高分子量聚乙烯 ($M_w = 2.6 \sim 3.5 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。作者认为配合物 **10** 含有的大位阻 Dipp ($\text{Dipp} = 2, 6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) 和叔丁基基团阻碍了聚合过程中的 β -氢消除和链转移反应,从而能够得到高分子量聚合物。

胺基-亚胺基 IV B 族非茂金属催化剂最早被 Murray 等^[19]报道,其具有易于合成、催化效果优良、催化活性可由中心金属原子的种类和配体取代基进行调节等优点。Kuhlman 与 Klosin 等^[20,21]通过 ZrCl_4 或者 HfCl_4 与三甲基亚乙基桥联的胺基亚胺基阴离子反应,合成了金属配合物 **11**。实验和理论计算结果证明,配合物 **11** 的胺基亚胺基阴离子配体在 80°C 下很容易发生不涉及金属中心的 1,2-甲基位移重排反应,变为同分异构体。发生重排反应之前的配合物可以高活性地共聚乙烯与 1-辛烯,得到具有高分子量低共聚单体含量的共聚物,其中铪配合物催化活性可以达到 $1.4 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,得到的聚合物的重均分子量为 $6.3 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但是发生重排反应之后的配合物催化活性大幅度降低,只有 $6.7 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。并且,配合物 **11** 可以作为链穿梭催化剂催化乙烯与 α -烯烃共聚,在二乙基锌存下进行可逆链转移,得到乙烯嵌段共聚物。为了提高这类催化剂的热稳定性,作者合成了含有环己烯骨架的 1,2-亚胺基烯胺基配体,并与锆或者铪形成了金属配合物 **12**^[22,23]。这种结构更稳定的配合物可以在 120°C 下,催化乙烯与 1-辛烯共聚。相比于配合物 **11**,中心原子为铪的配合物 **12** 催化活性可达到 $1.2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,得到的共聚物重均分子量大幅度提高,达到 $1.0 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,1-辛烯共聚含量为 8.7%。而中心原子为锆的配合物 **12** 得到的共聚物的重均分子量只有 $5.1 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,1-辛烯共聚含量为 6.4%。当 1,2-亚胺基烯胺基三甲基铪的一个甲基被磷亚胺基取代时,金属配合物 **13**^[24] 催化乙烯和 1-辛烯共聚表现出更高的活性 ($2.5 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。同样为了避免高温下重排反应的发生,Fontaine 等^[25,26]利用胺基吡啶阴离子配体与铪形成了金属配合物 **14**。经过 X 射线衍射表征,配合物 **14** 具有三角双锥的几何结构。其热稳定性、催化乙烯和 1-辛烯共聚的活性以及聚合得到的分子量大小与上述亚胺基烯胺基配合物的相当,但是共聚物中 1-辛烯含量提高至 14.9%。如果配体喹啉基团中 N 原子邻位的碳上具有烷基取代基(如甲基),则有利于提高共聚物结构组成的均一性,得到具有单一熔点的共聚物。另外,Sun 等^[27]利用 ZrCl_4 与 1-(呋喃-2-亚甲基)-2-苯胺或者 1-(呋喃-2-亚乙基)-2-苯胺在 THF 中反应得到金属配合物 **15**。这类配合物具有五角双锥的几何结构,因为配体位阻较小,对空气和水非常敏感。当 MAO 或者 MMAO 作为助催化剂时,配合物 **15** 可以催化乙烯聚合,催化活性最高为 $76 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,能够得到重均分子量达到 $1.6 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的超高分子量聚乙烯。

Huang 等^[28]合成了以 N,P 配位的二苯基磷苯基野芝麻碱阴离子配体,这种二齿一价配体与钛形成的金属配合物 **16** 在 MAO 活化下,可以催化乙烯与极性单体 *N*-乙酰基-*O*-(5-己烯基)-*L*-络胺酸乙酯共聚。共聚活性虽然较低,但是可以聚合得到高分子量共聚物 ($M_w = 2.7 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),共聚单体含量达到 23.1%。这类催化剂还可以催化乙烯、丙烯与溴代 α -烯烃进行三元共聚^[29],如其催化乙烯、丙烯和 11-溴-1-十一碳烯共聚的活性为 $621 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,得到的三元共聚物的重均分子量为 $2.5 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,PDI 为 2,共聚单体 11-溴-1-十一碳烯含量为 2.49%。聚合物具有窄分子量分布证明了配合物作用机理为单中心催化机理。

氧原子可以与氮、氧、磷原子结合形成多种二齿一价阴离子配体,进而与 IV B 族金属中心形成配合物,用于催化烯烃聚合。Stahl 等^[30]利用 $[\text{O}, \text{N}]$ 型配体 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{NH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{Li}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$) 与 *cis*- $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 反应得到金属配合物 **17**,并对其催化烯烃聚合的效果进行了研究,发现配合

物 **17** 在 MAO 存在时,催化乙烯聚合的活性很低。Goldani 等^[31]报道了[O,N]配位的胺基环庚三烯酮二氯化钛配合物 **18**,并用以催化乙烯聚合。对影响催化活性的各种因素进行探索,发现配合物 **18** 的催化活性随着乙烯压强以及 MAO 用量([Al]/[Ti])增加而增大。30~40℃时,催化剂活性最高,达到 $8 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 以上。催化剂的活性也受到配体结构的影响,配体中临近氧原子的取代基位阻越大,配合物的催化活性越低。以氢气作为链转移剂,催化剂的活性在一定程度上随着氢气浓度增加而增大,但是聚合物分子量降低。此外,乙烯压强越高,聚合物的结晶度和分子量越高。配合物 **18** 可以聚合乙烯得到分子量分布为 1.1~2.6 的聚合物,证明了催化剂的单中心催化机理。De 等^[32]报道了[O,O]配位的双水杨酸二氯化钛配合物 **19**。这种配合物可以在 NaBPh_4 作为助催化剂时,催化苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯进行常温乳液均聚或者共聚,得到间同占优的聚合物。MMA 均聚活性较低,但是聚合物分子量分布窄($\text{PDI} < 2$),数均分子量较高,可达到 $2.7 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。另一方面,苯乙烯与 MMA 共聚的活性也较低,得到聚合物的数均分子量最高可达 $2.9 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,PDI 小于 2.4。Galletti 等^[33]报道了[O,O]配位的 *N,N*-二甲胺基甲酸酯与钛形成的金属配合物 **20**,用以催化乙烯与 1-己烯进行共聚。配合物 **20** 易于合成,且结构稳定,在不同烷基铝氧烷助催化剂的作用下,可以得到无规的共聚物,共聚物分子量分布较宽,1-己烯含量较高。当去除甲苯和 AlMe_3 的 MAO(DMAO)作为助催化剂、氯苯作为溶剂时,催化剂的共聚活性($1.1 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)和共聚物中 1-己烯的含量(11.1%)最高。Li 等^[34]报道了[O,P]和[S,P]配位的苯氧基磷和苯硫酚磷阴离子与钛形成的金属配合物 **21**,用以催化乙烯与 1-己烯或者极性烯烃共聚。例如[O,P]配位的配合物不仅可以在室温下催化乙烯与 1-己烯进行活性共聚,催化活性达到 $669 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,得到的聚合物的重均分子量为 $1.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,PDI 为 1.3;也可以实现乙烯与极性单体十一烯酸甲酯的共聚,催化活性为 $222 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,共聚物的数均分子量为 PDI 为 $2.1 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,共聚单体含量为 0.9%。

Fujita 等于 1997 年首次报道了含苯氧亚胺基阴离子配体的前过渡金属催化剂,后被称为 FI 催化剂,这类催化剂一经报道就受到很大的关注^[35]。通过对这类催化剂进行结构设计可以实现烯烃的高效聚合,甚至是活性聚合,从而得到超高分子量聚合物。FI 催化剂的基本类型如图 3 所示,主要包括水杨醛亚胺阴离子金属配合物, β -酮亚胺阴离子金属配合物,苯氧基噁唑啉阴离子金属配合物,苯氧基吡啶阴离子金属配合物和苯氧基咪唑阴离子金属配合物五种类型,其中以苯氧基亚胺阴离子金属配合物和 β -酮亚胺阴离子金属配合物的研究最为广泛。

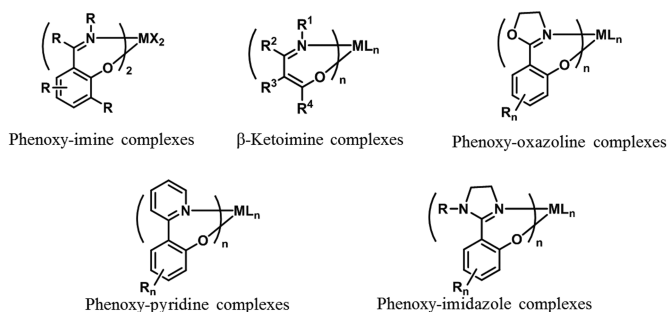


图 3 FI 催化剂的基本类型^[35]

Figure 3 The base types of FI catalyst^[35]

水杨醛亚胺阴离子金属配合物中取代基的位置和位阻对于催化活性中心的稳定性、催化活性和聚合效果具有显著影响^[36,37]。Sun 等^[38]合成了一系列水杨醛亚胺阴离子与钛的配合物 **22**,X 射线衍射表征结果证明了配合物具有扭曲八面体的几何结构。当配体中苯氧基邻位或者苯胺基邻位引入带有苯环的大位阻取代基时,可以防止双核钛配合物的形成。在 70℃、MAO 存在下,这一系配合物催化乙烯聚合表现出较好乃至优异的催化活性,最高可以达到 $1.3 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,得到聚合物的粘均分

子量最高可达 $1.6 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这类配合物也可催化乙烯与 α -烯烃或者降冰片烯进行共聚,催化活性约为 $100 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,得到的共聚物中 1-己烯含量为 4.5%,降冰片烯的含量为 13.5%。Praserthdam 等^[39]合成了双水杨醛亚胺阴离子配位的钛配合物 **23**,用以催化乙烯聚合。催化活性达到 $1.2 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,可得到超高分子量聚乙烯($M_w > 3 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。研究发现聚合反应具有活性聚合的特征,作者认为可能是苯胺上取代的氟原子与聚合物链上的 β -H 发生相互作用,从而压制了 β -H 消除^[40]。Tritto 等^[41]利用双 β -酮亚胺阴离子与钛形成的金属配合物 **24**,在 MAO 存在下,催化乙烯和降冰片烯进行共聚。动力学实验证明了聚合反应为活性聚合,因此可以通过活性聚合制备包含结晶态聚乙烯段和无定型的乙烯/降冰片烯无规共聚段的嵌段共聚物。Jin 等^[42]利用具有自固定性质的烯丙基取代的水杨醛亚胺阴离子配体与钛形成了金属配合物 **25**,这种配合物可以高活性聚合乙烯,由于配合物具有自固定性质,它作为负载催化剂时,有利于聚合物形成更优的颗粒状形貌。

Li 等^[43]利用双 β -酮亚胺阴离子与钛形成的金属配合物 **26** 催化了乙烯、1-己烯和环戊二烯二聚体的三元共聚,在 MMAO 存在下,聚合得到一系列结构组成不同、但分子量单峰分布的三元共聚物。通过调节共聚物的结构组成,影响其玻璃化转变温度,使得到三元共聚物在聚烯烃弹性体方面具有潜在应用。此外,含有 4.3% 1-己烯和 1.6% 环戊二烯二聚体的三元共聚物也可以用作聚己内酯接枝反应的活性中间体。Li 等^[44]又将双水杨醛亚胺钛配合物中的一个水杨醛亚胺阴离子配体换成 β -酮亚胺阴离子配体,得到钛配合物 **27**。这类配合物在 MMAO 存在下,可以催化乙烯均聚或者乙烯与 1-己烯共聚。对于乙烯均聚的催化活性最高可达到相应的双 β -酮亚胺钛配合物的 10 倍左右。其催化乙烯和 1-己烯共聚的活性达到 $2.6 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,得到的共聚物中 1-己烯含量达到 34.8%。这类配合物也可以在室温下催化丙烯进行聚合,得到间同聚丙烯。如果在苯环上亚胺基邻位引入大位阻的溴原子,不仅可以将聚合物间同含量[rrrr]由 88.5% 提高至 97.2%,也可以保护活性中心不被游离的 AlR_3 或者单体进攻,从而提高催化活性,使聚合反应呈现活性聚合的性质^[45,46]。

2.2 二齿二价阴离子金属配合物

二齿二价氮配位的 IV B 族非茂金属催化剂种类很多,相比于 14 电子体系的 $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$, $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{MR}]^+$ 是 10 电子体系,亲电性更强,聚合烯烃能力也可能更强。McConville 课题组报道了多种典型的二齿二价胺基阴离子配位的配合物,既可以均聚聚乙烯等 α -烯烃,也可以实现乙烯与多种 α -烯烃的共聚。例如金属配合物 **28**^[47,48]中,与胺基 N 相连基团的位阻较大,有利于保护 N 不被 MAO 等助催化剂进攻,其催化乙烯聚合的活性为 $990 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$;如果两个配位胺基相连的骨架中含有 Si 原子,如金属配合物 **29** 和 **30**,则会产生“硅效应”,降低中心原子的电子云密度,提高配合物的催化活性^[49]。

氧原子配位的金属催化剂也是一类成功应用于烯烃聚合的催化剂。很多已报道的此类催化剂可以聚合得到超高分子量聚烯烃。例如,Tuskaev 等^[50]报道了含有水杨醇阴离子配体的二氯化钛配合物 **31**,在二元助催化剂 $[\text{Et}_2\text{AlCl}]/[\text{Bu}_2\text{Mg}]$ 存在下,可催化乙烯或者 1-己烯均聚得到高分子量宽分布的聚合物($\text{PDI} > 5$)。其聚合乙烯的活性达到 $3.2 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,得到的聚乙烯重均分子量达到 $1.25 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Gagieva 等^[51,52]报道了含五氟苯基的二价醇阴离子与钛形成的金属配合物 **32**,配合物 **32** 在助催化剂 MAO、TIBA 或者三乙基铝(TEA)存在时,可以催化 α -烯烃,特别是长链 α -烯烃(如 1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯)进行聚合。这种催化剂活性虽然不高,但是可以聚合得到分子量分布较宽($\text{PDI} > 4$)的高分子量聚合物。例如,聚丙烯的重均分子量可达到 $1.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,聚 1-己烯的重均分子量可达到 $3.5 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这是由于助催化剂的位阻越大(例如 TIBA),聚合反应的链终止就越慢,得到的聚合物分子量就越大。同样是在二元助催化剂 $[\text{Et}_2\text{AlCl}]/[\text{Bu}_2\text{Mg}]$ 存在下,含有二醇阴离子配体的钛配合物 **33**^[53]也可以催化乙烯聚合得到分子量分布较宽的线型超高分子量聚乙烯,重均分子量为 $3.7 \sim 6.1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而二醇阴离子配体与钛形成的双核金属配合物 **34**^[54]可以高活性催化乙烯聚合得到粘均分子量为 $7.7 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的超高分子量聚乙烯,聚合活性达到 $2.1 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

bar^{-1} 。除此之外,氧原子配位的金属催化剂也能催化乙烯聚合得到低分子量聚乙烯,例如,Tembe 等^[55]报道了以二苯氧基阴离子为配体的钛配合物 **35**,可以在高温高压和助催化剂 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 存在下聚合乙烯。催化活性较低,能够得到重均分子量为 $0.75\sim 1.6\times 10^3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、PDI 小于 1.5 的聚乙烯,此类低分子量聚乙烯的性质与聚乙烯蜡相似。

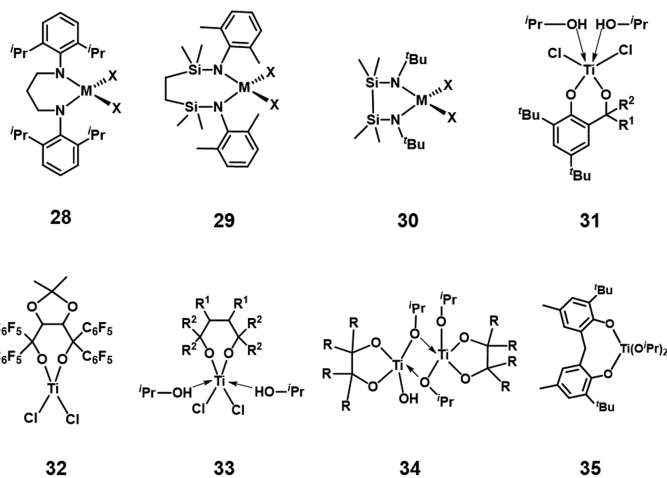


图4 二齿二价配体配位的配合物 **28-35**

Figure 4 Complexes **28-35** with bivalent bidentate ligands

3 三齿配体配位的金属配合物

含有三个配位点的螯合多齿配体为三齿配体,三齿配体的配位原子以氮、氧、磷、硫为主,按照配位价态可以分为三齿一价阴离子配体和三齿二价阴离子配体,以下分别综述了含有这两类三齿配体的ⅣB族非茂金属烯烃聚合催化剂。

3.1 三齿一价阴离子金属配合物

Casagrande 等^[56]受到亚胺基吡咯二齿阴离子配体的启发,设计合成了带有第三个配位基团的三齿亚胺基-吡咯-胺/醚阴离子配体,并与 ZrCl_4 反应得到了锆配合物 **36**。这类配合物具有高温稳定性,在 100°C 、MAO 作为助催化剂时,可以催化乙烯聚合得到线型高密度聚乙烯,聚合活性为 $453\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。高密度聚乙烯的熔点达到 $134\sim 136^\circ\text{C}$,结晶度达到 $56\%\sim 70\%$ 。这类催化剂也可以催化乙烯与 1-己烯共聚,催化活性约为 $500\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,得到高分子量共聚物,共聚单体含量的范围为 $1.0\sim 4.1\%$ ^[57]。

Chakraborty 等^[58]报道了二亚胺基苯氧基阴离子配体与ⅣB族金属(如 Ti、Zr、Hf)形成的金属配合物 **37**。这类配合物可以催化乙烯聚合,表现出较好活性($975\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$),得到的聚乙烯分子量最高为 $1.03\times 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{PDI}<2$;这类配合物还可以催化丙交酯、己内酯以及环氧丙烷、环氧环己烷和环氧苯乙烯等多种环氧化物的开环聚合,得到 PDI 小于 1.2 的聚合物^[59]。

Sun 等^[60]利用苯亚胺基羟基喹啉与 TiCl_4 反应得到了金属配合物 **38**。配合物 **38** 在 MAO 存在下,可以催化乙烯聚合表现出较高活性($1.2\times 10^3\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$);同时这类配合物也可以催化乙烯与 α -烯烃共聚,表现出较高活性($1.5\times 10^3\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$),得到的共聚物中 1-己烯的含量为 2.82% 。Solan 等^[61]合成了苯亚胺基-吡啶基-苯氧基钛配合物 **39**,并对比了三氯化钛配合物与三氯化钛配合物的催化性能。这类配合物可以在 MAO 存在下,聚合乙烯表现较好的活性。当 R 取代基为 Ph 时,大位阻有利于提高配合物的催化活性;三氯化钛配合物的催化活性($990\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)高于三氯化钛配合物($340\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$),但是三氯化钛配合物可以聚合得到重均分子量达到

$1.09 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的超高分子量聚乙烯。

受 FI 催化剂的苯氧基亚胺基二齿阴离子配体的启发, $[\text{O}, \text{N}, \text{X}]$ ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{P}, \text{S}$) 配位的含有苯氧基亚胺基阴离子的三齿配体也引起很多研究人员的关注。Sun 等^[62]报道了 $[\text{O}, \text{N}, \text{N}]$ 型苯氧基亚胺基吡啶阴离子配体与钛形成的配合物 **40**。这类配合物催化乙烯聚合的活性为 $531 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 而催化乙烯与 α -烯烃共聚的活性相对较低。例如, 催化乙烯与 1-辛烯共聚的活性只有 $72 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 稍高于乙烯与 1-己烯共聚的活性 ($28 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 聚合物中 1-己烯的共聚含量为 3.83%。Ma 等^[63]也报道了 $[\text{O}, \text{N}, \text{N}]$ 型阴离子配体配位的钛或锆配合物 **41**, 研究表明这类催化剂可以催化乙烯聚合表现出从中等到高等的催化活性。其中钛配合物的活性稍高于锆配合物, 活性最高可以达到 $1.5 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 能够得到高分子量宽分布的聚合物。Tang 等^[64]报道了含有 $[\text{O}, \text{N}, \text{X}]$ ($\text{X} = \text{O}, \text{P}, \text{S}$) 型阴离子配体的钛配合物 **42**, 这类配合物可以在 150°C 高温下, 催化乙烯均聚或者乙烯与 1-辛烯/1-十八烷基烯共聚, 共聚活性最高可到 $1.9 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。配位原子 X 的类型对于催化剂活性也有较大影响, 其中 X 为 PPh_2 时, 催化剂的活性最高。Huang 等^[65]报道了含有 $[\text{O}, \text{N}, \text{P}]$ 型阴离子配体的钛或者锆配合物 **43**, 这类配合物可以催化乙烯聚合得到重均分子量达到 $1.03 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的超高分子量聚乙烯; 也可以催化乙烯与 1-辛烯共聚, 得到的共聚物中 1-辛烯含量为 0.63%。

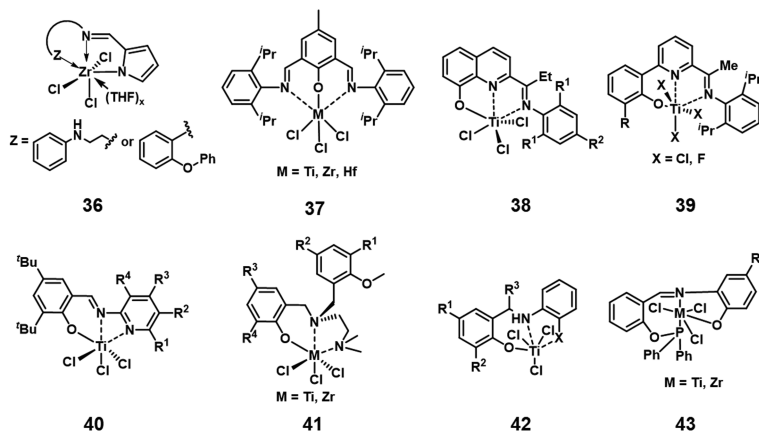


图 5 三齿一价配体配位的配合物 **36-43**

Figure 5 Complexes **36-43** with monovalent tridentate ligands

3.2 三齿二价阴离子金属配合物

三齿二价配体主要有三类, 包括氮原子配位的配体、氧原子配位的配体以及氮、氧原子共同配位的配体。

氮原子配位的三齿二价阴离子配体按照配位原子种类可以分为 $[\text{N}, \text{N}, \text{N}]$ 、 $[\text{N}, \text{P}, \text{N}]$ 、 $[\text{N}, \text{N}, \text{S}]$ 和 $[\text{N}, \text{N}, \text{C}]$ 等几种类型的配体。Liu 等^[66,67]利用 $[\text{N}, \text{N}, \text{N}]$ 型乙烯基桥联的脒基苯胺阴离子配体与 IV B 族金属氯化物反应, 得到金属配合物 **44**。X 射线衍射测试结果证明了配合物具有扭曲八面体的几何结构。其中钛和锆的配合物在 MAO 作为助催化剂时, 可以催化乙烯聚合表现出中等到高等的活性。Pellecchia 等^[68]合成苯胺基甲基吡咯基吡啶阴离子配位的锆配合物 **45**, X 射线衍射测试证明配合物具有扭曲的四角锥几何结构, 变温核磁测试证明配合物为 C_s 对称结构。当以 $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ 和 MAO 为助催化剂时, 配合物 **45** 可以催化乙烯和丙烯均聚, 得到超高分子量线型聚乙烯 ($M_w = 3.1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和全同聚丙烯。作者在配合物 **45** 的基础上增大桥联吡啶与苯胺相连的亚甲基上的取代基的位阻, 合成了具有 C_1 对称结构的锆配合物 **46**^[69], 这类配合物可以催化乙烯、丙烯以及 1-己烯聚合, 表现出较好的活性, 特别是可以得到性能优异的聚丙烯, 其全同含量 $[mmmm]$ 可以达到 95%, 重均分子量达到 $9.5 \times 10^5 \text{ g} \cdot$

mol^{-1} , 熔点达到 150°C 。另外, 研究表明改变配合物的中心金属原子种类, 对于具有 Cs 对称结构的配合物, 其催化活性的大小遵循 $\text{Ti} > \text{Zr} > \text{Hf}$ 的规律; 而对于具有 C_1 对称结构的配合物, 其催化活性的大小则遵循 $\text{Zr} > \text{Ti} > \text{Hf}$ 的规律^[70]。Lee 等^[71]报道了 $[\text{N}, \text{P}, \text{N}]$ 型胺基膦类阴离子配体与铪形成的金属配合物 **47**, 并尝试用此类配合物催化乙烯与 1-辛烯共聚, 但是共聚活性较低。Jin 等^[72]报道了 $[\text{N}, \text{N}, \text{S}]$ 型胺基硫醚阴离子与 Hf 形成的金属配合物 **48**, 这类配合物在 MAO 的活化下, 可以催化乙烯聚合, 表现出中等到较高的活性 ($0.25 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)。陶氏化学的 Arriola 等^[73, 75]报道了 $[\text{N}, \text{N}, \text{C}]$ 型胺基吡啶萘阴离子配体与铪形成的金属配合物 **49**, 可以高活性催化乙烯聚合得到超高分子量聚乙烯, 也可以催化丙烯均聚, 或者乙烯与 1-辛烯共聚。这种配合物是链穿梭聚合催化剂的成分之一, 自被报道后就引起很大的关注, Coates 等^[76]对其催化丙烯聚合的活性和立体选择性进行了理论计算, 认为吡啶与苯胺基之间的亚甲基上取代基的位阻对于聚合丙烯的立体选择性有较大影响。Nagaoka 等^[77]对这种配合物催化丙烯聚合的效果进行了探索, 发现反离子对于活性中心过渡态结构具有较大影响。Li 等^[78, 79]利用该类配合物, 在助催化剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 存在时, 催化丙烯与 ω -卤代- α -烯烃, 或者 p -3-丁烯基苯乙烯聚合, 得到立构规整性高 ($[\text{mmmm}] > 99\%$)、易于功能化的全同聚丙烯, 聚合物中 ω -卤代- α -烯烃共聚单体含量为 11.7% , p -3-丁烯基苯乙烯共聚单体的含量为 5.0% 以上。另外, Li 等^[80, 81]也利用该类配合物催化 1,5-己二烯、1,7-辛二烯或者含 Si 二烯的环化聚合, 催化活性可以达到 $1.08 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是茂金属催化剂活性的 10 倍以上。聚合的环化选择性将近 100% , 立体选择性达到 98.7% 。

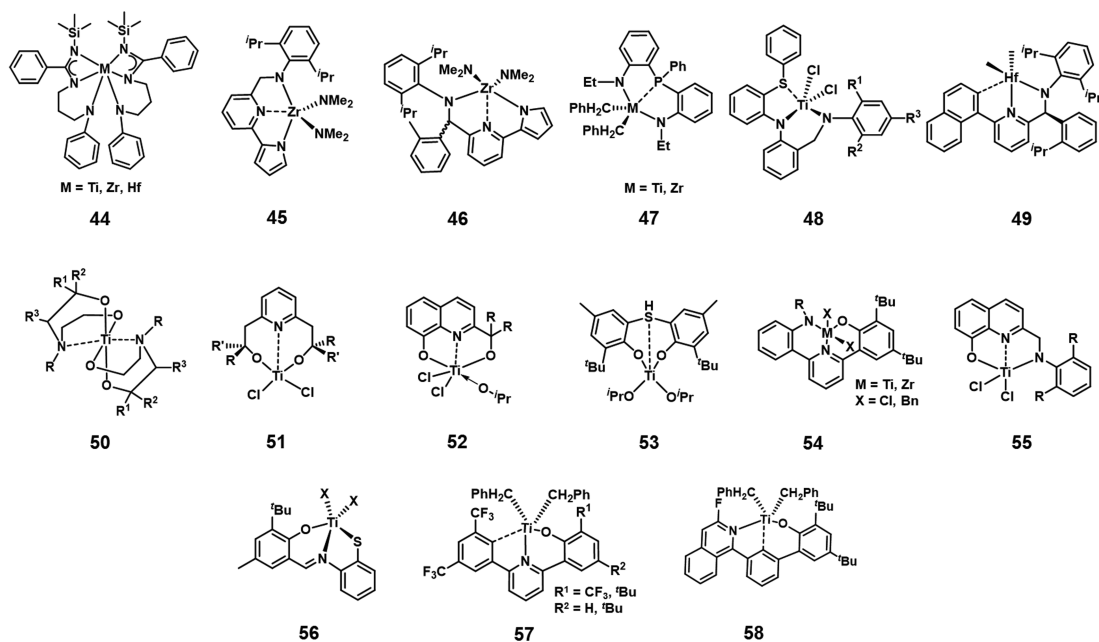


图 6 三齿二价配体配位的配合物 **44-58**

Figure 6 Complexes **44-58** with bivalent tridentate ligands

氧原子配位的三齿二价阴离子配体按照配位原子种类可以分为 $[\text{O}, \text{N}, \text{O}]$ 和 $[\text{O}, \text{S}, \text{O}]$ 类型。Kostjuk 等^[82]报道了 $[\text{O}, \text{N}, \text{O}]$ 型二烷基醇胺阴离子配体与钛形成的金属配合物 **50**, 并利用其催化苯乙烯聚合得到间同聚苯乙烯, 聚合活性小于 $18 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物间同含量 $[\text{rrrrrr}]$ 为 76% , 数均分子量为 $4.5 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI 小于 2.5。Suzuki 等^[83]报道了吡啶醇类钛配合物 **51**, X 射线衍射证明了配合物 **51** 具有三角双锥的几何结构, 这种配合物催化乙烯聚合的活性较低或者中等。Tuskaev 等^[84, 85]报道了羟基喹啉类钛配合物 **52**, 并利用这种配合物在 $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$ 活化下, 催化乙烯与 α -烯烃的均聚

或者共聚, 乙烯均聚活性达到 $4.2 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 乙烯与 1-己烯共聚活性可以达到 $5.7 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Ricci 等^[86]报道了含有 [O, S, O] 型二苯氧基阴离子配体与钛形成的金属配合物 **53**, 并利用此配合物催化乙烯与多种 α -烯烃(如 1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯)或者环烯烃(如环戊烯、降冰片烯, 环戊二烯二聚体)的共聚, 共聚活性最高达到 $10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, α -烯烃共聚含量最高为 15%, 环烯烃共聚含量最高可达到 40%。

氮、氧原子共同配位的三齿二价阴离子配体主要是苯氧基吡啶配体的衍生物, 包括: [O, N, N]、[O, N, S] 和 [O, N, C] 型配体。Bercaw 等^[87]报道了 [O, N, N] 型苯胺基吡啶苯氧基阴离子配体与钛或者锆形成的金属配合物 **54**, 并在 MAO 存在下, 利用配合物 **54** 催化丙烯聚合, 表现出中等到高等的活性。聚合得到的聚丙烯立构不规整。Jin 等^[88]报道了含有甲基苯胺基-8-羟基喹啉阴离子配体的金属配合物 **55**。这种配合物可以催化乙烯聚合, 表现出中等到高等的活性。研究表明, 配合物 **55** 催化乙烯聚合的效果与配体价态以及 R 基团的位阻有关。二价阴离子金属配合物的催化活性 ($9.5 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) 高于一价阴离子配体相应金属配合物的催化活性 ($4.1 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)。另外, R 基团的位阻越大, 配合物的催化活性越高 ($i\text{Pr} > \text{Et} > \text{Me} > \text{H}$)。作者也利用 [O, N, S] 型苯氧基亚胺类阴离子配体与钛形成的金属配合物 **56**^[72], 催化乙烯聚合, 催化活性最高达到 $10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。研究发现, 氯原子配位的配合物催化活性大于异丙氧基配位的配合物; 如果将苯氧基苯环上的叔丁基换成氢原子, 配体给电子效应减弱, 配合物催化活性也降低。Chan 等^[89]报道了 [O, N, C] 型吡啶苯氧基芳基阴离子配体与钛形成的金属配合物 **57**, 通过 [^1H , ^{19}F]-HMQC 发现 C—F 键与苄基亚甲基上的 C—H 键存在弱相互作用。当 R^1 为 CF_3 , R^2 为 H 时, 配合物催化乙烯聚合的活性随温度变化, 100°C 时的催化活性 ($1.4 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) 大于 50°C 时的催化活性 ($M_n = 1.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)。如果 R^1 为叔丁基, 则配体给电子能力增强, 配合物催化活性增大, 活性最高达到 $3.6 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 可以得到超高分子量的聚乙烯(数均分子量 $M_n = 4.0 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[90]。作者发现, 如果将阴离子配体配位形式由 [O, N, C] 变为 [O, C, N], [O, C, N] 型, 金属配合物 **58** 催化乙烯聚合的活性要低于其 [O, N, C] 型配合物, 因为 [O, C, N] 的配位形式不利于单体插入与活性中心相互作用^[91]。

4 四齿配体配位的金属配合物

含有四个配位点的螯合多齿配体为四齿配体, 四齿配体的配位原子以 N、O、S 为主, 按照配位价态常见的有四齿一价、四齿二价和四齿三价配体, 以下分别介绍了含有这三类配体的 IVB 族非茂金属烯烃聚合催化剂。

4.1 四齿一价阴离子金属配合物

Sun 等^[92]利用 $(\text{CH}_2(\text{Ph})\text{C}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-NMgBr} \cdot 2\text{THF})$ 与 $\text{Me}_2\text{NMe}_2\text{SiCl}$ 反应得到乙烯基苯胺阴离子配体, 并以此配体与 ZrCl_4 反应得到金属配合物 **59**。配合物 **59** 中氮杂烯基二甲胺基阴离子以四齿一价的形式与金属中心配位, 形成类似八面体的几何结构。这种配合物可以催化乙烯均聚, 催化活性最高为 $365 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 聚合得到超高分子量聚乙烯 ($M_w = 6.6 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); 也可以催化乙烯与 1-己烯共聚, 活性最高为 $325 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合得到超高分子量共聚物 ($M_w = 2.8 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。将这类氮杂烯苯胺的钛配合物用氧原子桥联起来, 得到金属配合物 **60**。配合物 **60** 催化乙烯聚合也能表现出高活性, 并且得到高分子量聚乙烯^[93]。

4.2 四齿二价阴离子金属配合物

四齿二价阴离子配体主要分为氮配位、氧配位以及氮、氧和氮、硫配位四种类型。以下分别介绍了含有这四种四齿二价阴离子配体的 IVB 族非茂金属烯烃聚合催化剂。

氮配位的阴离子配体以下主要介绍胺基阴离子和胺基亚胺基阴离子两类配体。Martins 等^[94]利用

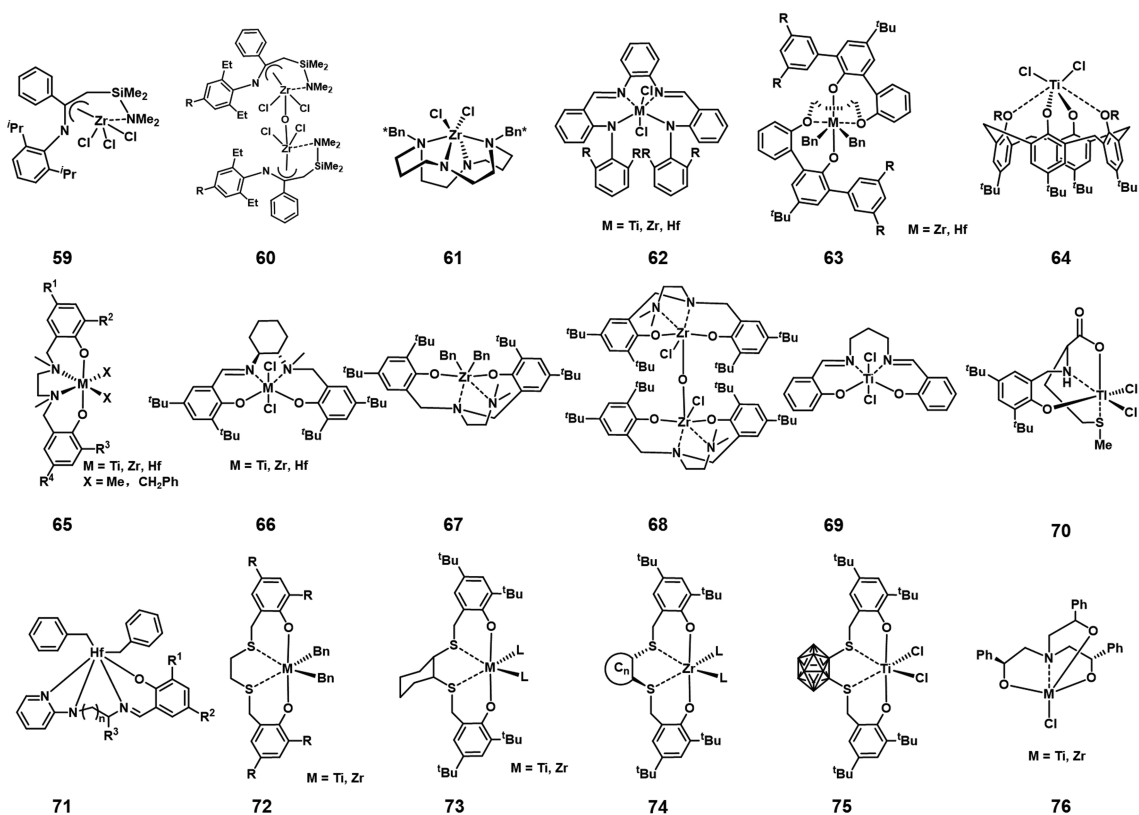


图7 四齿配体配位的配合物 59-76

Figure 7 Complexes 59-76 with tetradentate ligands

胺基阴离子配体 1,8-(4-叔丁基苯基)-1,4,8,11-四氮杂环十四烷与 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ 反应得到锆配合物 **61**。这类配合物在 MAO 存在下,可以催化乙烯聚合,活性较低。聚合得到的聚乙烯支化度为 1.2%~13.3%,因为聚合物分子量高且结晶度接近 50%,其熔点可达到 128~140℃。Gao 等^[95,96]合成了胺基亚胺基四氮杂环阴离子配体,并与钛、锆或者铪形成金属配合物 **62**。这类配合物可以催化乙烯聚合,表现出中等活性。探索助催化剂对催化效果的影响,发现当 $\text{AlR}_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 作为助催化剂时,催化活性最高为 $760\text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,可以聚合得到粘均分子量达到 $4.3 \times 10^6\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的线型超高分子量聚乙烯;当 MAO 作为助催化剂时,催化体系的热稳定性有所提高,催化活性最高达到 $1.0 \times 10^3\text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,可以聚合得到粘均分子量为 $2.4 \times 10^6\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的超高分子量聚乙烯。

Waymouth 等^[97,98]报道了氧配位的四苯氧基阴离子配体与锆或者铪形成的金属配合物 **63**,这类配合物可以催化丙烯聚合,得到高分子量全同聚丙烯($M_n = 1.3 \sim 3.6 \times 10^4\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。当在聚合体系中加入二乙基锌时,可以得到低分子量聚丙烯($M_n = 1.7 \sim 9.9 \times 10^3\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。而在 130℃ 高温下,配合物 **63** 也可以催化乙烯与 1-己烯的共聚,得到高分子量共聚物。研究发现,配体上 R 基团位阻越大,得到的聚合物分子量越高,但是共聚单体含量相对较低。Bonnamour 等^[99]合成了含有多种取代基的杯芳烃钛配合物 **64**。研究表明,这类配合物在 MAO 存在时,可以催化乙烯聚合,催化活性最高达到 $770\text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,可聚合得到数均分子量为 $3.2 \times 10^6\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的超高分子量聚乙烯。

目前已经报道的以 N, O 配位的四齿二价阴离子配体种类较多,主要有 [O, N, N, O]、[O, N, S, O]和 [O, N, N, N] 三种配位类型的配体。Macchioni 与 Budzelaar 等^[100,101]报道了双苯氧基胺基阴离子与锆形成的金属配合物 **65**,这种配合物在 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 活化下,可以催化乙烯或者丙烯聚合。作者结合

NMR 和 DFT 计算的结果,认为配合物被活化的过程伴随着八面体配体的构象从 *cis*(N,N)-*trans*(O,O)向 *cis*(N,N)-*cis*(O,O)转变的过程。通过对丙烯聚合时催化体系能量变化的计算,作者建立起了催化剂结构与催化活性的关系。苯环上取代基为碘时^[102],中心金属原子的种类(Ti,Zr,Hf)对配合物催化活性具有很大影响,如中心金属原子为 Ti 时,配合物的催化活性要优于中心原子为 Zr 或者 Hf 时。Zhang 等^[103]报道了环己基连接的二苯氧基胺基与钛,锆或者铪形成的配合物 **66**,并用于催化乙烯聚合。环己基以及吸电子的卤素取代基的引入,提高了配合物的催化活性,其中以 Ti 配合物的催化活性最高($110\text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$),聚合可得到低分子量聚乙烯($M_n = 1.8 \sim 3.8 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。Kol 等^[104]报道了苯环上取代基为叔丁基的苯氧基胺基锆配合物 **67**,并用于催化丙烯聚合,得到高分子量无规聚丙烯。当助催化剂 MAO 用量减少,或者聚合温度降低,会得到分子量更高的聚合物($M_w = 4 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),聚合温度为 50°C 时,催化剂的活性最高($1.2 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。Białek 等^[105]报道了氧连接的双核金属配合物 **68**,并探索了其在助催化剂 $\text{Al}(\text{iBu})_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 存在时,催化乙烯或丙烯均聚,以及乙烯与 1-辛烯共聚的效果。研究发现配合物 **68** 均聚或者共聚乙烯可以得到线型超高分子量聚乙烯($M_w = 0.6 \sim 3.6 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),共聚物中共聚单体含量为 $9 \sim 22\%$ 。另外,配合物 **68** 催化丙烯聚合的活性中等或者较低,聚合得到无规或者全同含量[*mmmm*]为 28% 的聚丙烯。Białek 等^[106]也报道了乙基桥联的双苯氧基胺基钛配合物 **69**,并在助催化剂 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 存在下,利用配合物 **69** 催化 1-辛烯聚合,表现出中等或者较低活性,得到无规聚 1-辛烯。配合物 **69** 的催化活性低于相对应的没有桥联的苯氧基胺基 FI 催化剂。

De 等^[107]报道了[O,N,S,O]型苯氧基胺阴离子配体与钛形成的金属配合物 **70**。当 BPh_4^- 为助催化剂时,配合物 **70** 可以在常温乳液聚合中催化极性单体丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的均聚或者共聚,催化活性达到 $10^4 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,聚合得到窄分子量分布、间同占优的聚合物。Kol 等^[108]报道了[O,N,N,N]型烷基桥联的吡啶胺-苯氧基胺阴离子配体与铪形成的金属配合物 **71**。配合物 **71** 可以催化 1-己烯聚合,表现出中等活性($154 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$),聚合得到分子量分布很窄($\text{PDI} = 1.04$)的超高分子量聚 1-己烯($M_n = 5.68 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),聚合物的窄分子量分布说明聚合反应具有活性聚合的性质。

Miyatake 等^[109]报道了[O,S,S,O]型苯氧基硫醚阴离子与钛或者锆形成的金属配合物 **72**,X 射线衍射测试结果表明配合物 **72** 具有 C2 对称结构。钛配合物可以聚合丙烯得到无规或者全同超高分子量聚丙烯($M_w = 2.43 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。锆配合物催化 1-己烯均聚可以得到无规聚合物,表现出高活性;也可以催化乙烯基环己烷聚合得到全同聚合物,催化活性与助催化剂的选择有关。Ishii 等^[110]报道了环己基桥联的苯氧基硫醚阴离子与钛或锆形成的金属配合物 **73**,同样具有 C2 对称结构的配合物 **73** 也可以催化 1-己烯聚合,表现出高活性,得到全同聚 1-己烯。将桥联环烷基的骨架碳数由 6 依此增加至 9(金属配合物 **74**),则配合物催化 1-己烯聚合的活性具有以下规律:[C8]>[C9]>[C7]>[C6]^[111]。此外,配合物 **73** 也可以催化硅烷氧基烯烃的聚合,得到高全同含量([*mmmm*] > 95%)的聚合物,得到聚合物容易通过硅氧烷侧基进行功能化^[112]。Jin 等^[113]报道了碳硼烷桥联的苯氧基硫醚阴离子与钛形成的金属配合物 **75**。配合物 **75** 可以在 MAO 存在时, $1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$ 乙烯压力下,催化乙烯均聚,或者乙烯与 1-己烯共聚,表现出高活性($1.06 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。

4.3 四齿三价阴离子金属配合物

四齿三价阴离子配体主要是[O,O,O,N]型配体。Sudhakar 等^[114]采用相应的三元醇胺合成了具有 C3 和 Cs 对称的钛或锆配合物 **76**。配合物在 MAO 存在下,可以催化 1-己烯聚合。在较低温度下,聚合反应具有活性聚合的特征,可以得到高分子量、窄分子量分布的聚 1-己烯。C3 对称的钛配合物可以聚合得到数均分子量为 $4.65 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,PDI 为 1.3 的全同聚 1-己烯;而 Cs 对称的钛配合物可以得到数均分子量为 $6.17 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,PDI 为 1.3 的半全同聚 1-己烯。相应的锆配合物催化聚合得到聚合物分子量略高于钛配合物的。这类催化剂也可以用于催化乙烯与降冰片烯的均聚和共聚^[115]。配合物的催化活性和聚合物中共聚单体的含量与配合物的对称结构有关。C3 对称配合物的共聚活性最高可为

$260\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 低于 Cs 对称配合物的共聚物活性($390\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。C3 对称配合物所得到的聚合物中降冰片烯含量(40%)高于 C_s 对称配合物的(25%)。不同金属中心的配合物催化活性也不同, 例如 Zr 配合物的催化活性高于 Ti 配合物的。另外, 此类钛配合物也可以在 MAO 存在时, 常温催化极性单体乙烯基醚进行立构规整性聚合^[116]。

5 结语

本文介绍了近十年间 IV B 族非茂金属烯烃聚合催化剂的研究进展, 展示了其在烯烃均聚或者共聚中高效可控的聚合性能。IV B 族非茂金属催化剂不仅具有茂金属催化剂高活性、聚合物结构可控等优点, 又因其配体和配合物合成简单, 所以合成成本低于茂金属催化剂, 且其配体结构多样、易于调整, 在烯烃聚合领域具有广阔的发展前景。正因如此, 目前世界各大石油化学公司已经在非茂金属烯烃聚合催化剂研究和开发中投了大量的人力和财力, 可以预期非茂金属催化剂将成为继 Ziegler-Natta 和茂金属催化剂之后的新一代高效烯烃聚合催化剂, 不断满足人们在生产生活中对于新结构、新性能聚烯烃材料的需求。

我国作为聚烯烃树脂生产与消耗的大国, 国内对于高附加值、多功能化的高档聚烯烃材料的巨大需求, 使得新型烯烃聚合催化剂的基础研究联合工业生产变得尤为迫切。未来我们对于非茂金属烯烃聚合催化剂的研究关键在于: (1) 探索开发更多具有新结构的非茂金属催化剂; (2) 开发原料廉价易得、合成简单, 可适用于工业化生产的高活性非茂金属催化剂; (3) 开发适用单体范围更广的非茂金属催化剂。

参考文献:

- [1] Reddy S S, Sivaram S. Prog Polym Sci, 1995, 20(2): 309~367.
- [2] Huang J, Rempel G L. Prog Polym Sci, 1995, 20(3): 459~526.
- [3] Gibson V C, Spitzmesser S K. Chem Rev, 2003, 103(1): 283~316.
- [4] Nakata N, Toda T, Ishii A. Polym Chem, 2011, 2(8): 1597~1610.
- [5] Tamm M, Randoll S, Herdtweck E, Kleigrew N, Kehr G, Erker G, Rieger B, Dalton T, 2006, (3): 459~467.
- [6] Shoken D, Sharma M, Botoshansky M, Tamm M, Eisen M S. J Am Chem Soc, 2013, 135(34): 12592~12595.
- [7] Sharma M, Yameen H S, Tumanskii B, Filimon S-A, Tamm M, Eisen M S. J Am Chem Soc, 2012, 134(41): 17234~17244.
- [8] Shoken D, Shimon L J W, Tamm M, Eisen M S. Organometallics, 2016, 35(8): 1125~1131.
- [9] Yuan S, Wang L, Hua Y, Jing Z, Sun W-H. Z Naturforsch B: Chem Sci, 2016, 71(10): 1019~1023.
- [10] Collins S. Coord. Chem Rev, 2011, 255(1): 118~138.
- [11] Elkin T, Eisen M S. Catal Sci Technol, 2015, 5(1): 82~95.
- [12] Yang Q, Zhou M, Tong H, Guo D, Liu D. Inorg Chem Commun, 2013, 29(9): 1~3.
- [13] Kulkarni N V, Elkin T, Tumaniskii B, Botoshansky M, Shimon L J W, Eisen M S. Organometallics, 2014, 33(12): 3119~3136.
- [14] Severn J R, Duchateau R, Chadwick J C. Polym Int, 2005, 54(5): 837~841.
- [15] Kretschmer W P, Hessen B, Noor A, Scott N M, Kempe R. J. Organomet Chem, 2007, 692(21): 4569~4579.
- [16] Annunziata L, Gang L, Pellecchia C. J Mol Catal A: Chem, 2011, 337(1): 1~8.
- [17] Li T, Song W, Ai H, You Q, Zhang A, Xie G. J Polym Res, 2015, 22(1): 631.
- [18] Yuan S, Zhang L, Liu D, Sun W H. Macromol Res, 2010, 18(7): 690~694.
- [19] Murray R E. USP 6096676, 2000.
- [20] Kuhlman R L, Klosin J. Macromolecules, 2010, 43(19): 7903~7904.
- [21] Froese R D J, Jazdzewski B A, Klosin J, Kuhlman R L, Theriault C N, Welsh D M, Abboud K A. Organometallics, 2011, 30(30): 251~262.
- [22] Figueroa R, Froese R D, He Y, Klosin J, Theriault C N, Abboud K A. Organometallics, 2011, 30(30): 1695~1709.
- [23] Fontaine P P, Figueroa R, Mccann S D, Mort D, Klosin J. Organometallics, 2013, 32(10): 2963~2972.
- [24] Klosin J, Fontaine P P, Figueroa R, Mccann S D, Mort D. Organometallics, 2013, 32(21): 6488~6499.
- [25] Fontaine P P, Klosin J, McDougal N T. Organometallics, 2012, 31(31): 6244~6251.
- [26] Klosin J, Fontaine P P, Figueroa R. Acc Chem Res, 2015, 48(7): 2004~2016.

- [27] Duan X, Xing Q, Dong Z, Chao J, Bai S, Liu Z, Sun W-H. *Chin J Polym Sci*, 2016, 34(3): 390~398.
- [28] Wang J, Nan F, Guo J, Wang J, Shi X, Huang H, Huang Q, Yang W. *Catal Lett*, 2016, 146(3): 609~619.
- [29] Wang J, He L, Nan F, Wang F, Li H, Wang J, Liu D, Lei M, Li L, Huang Q, Yang W. *J Mater Sci*, 2017, 52(10): 5981~5991.
- [30] Fondong G L, Njua E Y, Stahl L. *J. Organomet Chem*, 2015, 776: 129~135.
- [31] Goldani M T, Sandaroos R, Mohammadi A, Goharjoo M. *Polym Bull*, 2012, 68(3): 755~773.
- [32] Sharma K, Lunawat G, De S K. *J Polym Res*, 2016, 23(3): 43.
- [33] Hayatifar M, Pampaloni G, Bernazzani L, Capacchione C, Kissin Y V, Raspolli Galletti A M. *Polym Int*, 2014, 63(3): 560~567.
- [34] He L P, Hong M, Li B X, Liu J Y, Li Y S. *Polymer*, 2010, 51: 4336~4339.
- [35] Makio H, Terao H, Iwashita A, Fujita T. *Chem Rev*, 2011, 111(3): 2363~2449.
- [36] Wang Y, Fan H, Jie S Y, Li B G. *Chin J Polym Sci*, 2014, 32(7): 854~863.
- [37] Terao H, Iwashita A, Matsukawa N, Ishii S, Mitani M, Tanaka H, Nakano T, Fujita T. *ACS Catal*, 2011, 1(4): 254~265.
- [38] Zhang W, Wang Y, Redshaw C, Xiang H, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2012, 715: 119~128.
- [39] Khaubunsongserm S, Hormnirun P, Nanok T, Jongsomjit B, Praserttham P. *Polymer*, 2013, 54(13): 3217~3222.
- [40] Bryliakov K P, Talsi E P, Baier M C, Mecking S, Möller H M. *Organometallics*, 2010, 29(2010): 4428~4430.
- [41] Trito I, Boggioni L, Scalcione G, Sidari D, Galotto N G. *J Organomet Chem*, 2015, 798: 367~374.
- [42] Zhang D, Jin G X. *Appl Catal A*, 2004, 262(1): 85~91.
- [43] Miao H, Li P, Li B X, Li Y S. *Polymer*, 2010, 51(16): 3636~3643.
- [44] Long Y Y, Wang Y X, Li B X, Li Y G, Li Y S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2017, 55(17): 2787~2797.
- [45] Long Y Y, Wang Y X, Li B X, Li Y S. *Polym Chem*, 2014, 5: 6510~6522.
- [46] Long Y Y, Wang Y X, Liu J Y, Li Y S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50(4): 638~648.
- [47] Scollard J D, Mcconville D H, Payne N C, Vittal J J. *Macromolecules*, 1996, 29(15): 5241~5243.
- [48] Gibson V C, Kimberley B S, White A J P, Williams D J, Howard P. *Chem Commun*, 1998, (3): 313~314.
- [49] Jäger F, Roesky H W, Dora H, Shak S, Noltemeyer M, Schmidt H G. *Eur J Inorg Chem*, 1997, 130(3): 399~404.
- [50] Tuskaev V A, Gagieva S C, SolovEv M V, Kurmaev D A, Kolosov N A, Fedyanin I V, Bulychev B M. *J Organomet Chem*, 2015, 797: 159~164.
- [51] Rishina L A, Galashina N M, Gagieva S C, Tuskaev V A, Bulychev B M, Belokon Y N. *Polym Sci Ser A*, 2008, 50(2): 110~118.
- [52] Gagieva S C, Tuskaev V A, Smirnova O V, Galibeev S S, Bulychev B M, Bravaya N M. *Polym Sci Ser B*, 2011, 53(5~6): 299~306.
- [53] Gagieva S C, Tuskaev V A, Fedyanin I V, Buzin M I, VasilEv V G, Nikiforova G G, AfanasEv E S, Zubkevich S V, Kurmaev D A, Kolosov N A. *J Organomet Chem*, 2017, 828: 89~95.
- [54] Tuskaev V A, Gagieva S C, Kurmaev D A, Khrustalev V N, Dorovatovskii P V, Mikhaylik E S, Golubev E K, Buzin M I, Zubkevich S V, Nikiforova G G, Vasilev V G, Bulychev B M, Magomedov K F. *J Organomet Chem*, 2018, 877: 85~91.
- [55] Mehta A, Tembe G, Bialek M, Parikh P, Mehta G. *J Polym Res*, 2012, 19(12): 17.
- [56] Pinheiro A C, da Silva S M, Roisnel T, Kirillov E, Carpentier J F, Casagrande O L. *New J Chem*, 2018, 42(2): 1477~1483.
- [57] Gomes F D S, Bergamo A L, Casagrande O D L. *Macromol Chem Phys*, 2014, 215(18): 1735~1743.
- [58] Chakraborty D, Chokkapu E R, Mandal M, Gowda R R, Ramkumar V. *Chemistryselect*, 2016, 1(16): 5218~5229.
- [59] Chakraborty D, Mandal D, Ramkumar V, Subramanian V, Sundar J V. *Polymer*, 2015, 56: 157~170.
- [60] Huang W, Zhang W, Liu S, Liang T, Sun W H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49(8): 1887~1894.
- [61] Wright L A, Hope E G, Solan G A, Cross W B, Singh K. *Organometallics*, 2016, 35(9): 1183~1191.
- [62] Wang Y, Zhang W, Huang W, Wang L, Redshaw C, Sun W H. *Polymer*, 2011, 52(17): 3732~3737.
- [63] Zhao R, Liu T, Wang L, Ma H. *Dalton T*, 2014, 43(33): 12663~12677.
- [64] Wan D W, Chen Z, Gao Y S, Shen Q, Sun X L, Tang Y. *J. Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51(11): 2495~2503.
- [65] Wang J, Zhang X, Zhou L, Zhou Y, Huang Q, Yang W. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(28): 42225.
- [66] Wei L, Feng S, Yuan S F, Duan X E, Bai S, Liu D. *RSC Adv*, 2016, 6(47): 40741~40749.
- [67] Li W, Bai S, Su F, Yuan S F, Duan X E, Liu D. *New J Chem*, 2016, 41(2): 661~670.
- [68] Annunziata L, Pappalardo D, Tedesco C, Pellicchia C. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5572~5578.
- [69] Li G, Lamberti M, D'Amora S, Pellicchia C. *Macromolecules*, 2010, 43(21): 8887~8891.
- [70] Zhang L, Luo X, Gao W, Zhang J, Mu Y. *Organometallics*, 2013, 32(21): 6277~6285.

- [71] Lee C S, Ji H P, Hwang E Y, Park G H, Min J G, Lee J, Lee B Y. *J Organomet Chem*, 2014, 772/773: 172~181.
- [72] Jia A Q, Jin G X. *Organometallics*, 2009, 28(6): 1872~1877.
- [73] Boussie T R, Diamond G M, Goh C, Hall K A, LaPointe A M, Leclerc M, Lund C, Murphy V, Shoemaker J A W, Tracht U, Turner H, Zhang J, Uno T, Rosen R K, Stevens J C. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(14): 4306~4317.
- [74] Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, Kuhlman R L, Wenzel T T. *Science*, 2006, 312(5774): 714~719.
- [75] Frazier K A, Froese R D, He Y, Klosin J, Theriault C N, Vosejka P C, Zhe Z, Abboud K A. *Organometallics*, 2011, 30(12): 3318~3329.
- [76] Domski G J, Eagan J M, Rosa C D, Girolamo R D, Lapointe A M, Lobkovsky E B, Talarico G, Coates G W. *ACS Catal*, 2017, 7(10): 6930~6937.
- [77] Matsumoto K, Takayanagi M, Sankaran S K, Koga N, Nagaoka M. *Organometallics*, 2018, 37(3): 343~349.
- [78] Wang X, Wang Y, Shi X, Liu J, Chen C, Li Y S. *Macromolecules*, 2014, 47(2): 552~559.
- [79] Wang X Y, Wang Y X, Li Y S, Pan L. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 1991~1998.
- [80] Shi X C, Wang Y X, Liu J Y, Cui D-M, Men Y F, Li Y S. *Macromolecules*, 2011, 44(4): 1062~1065.
- [81] Wang B, Wang Y X, Jing C, Long Y Y, Li Y G, Yuan X Y, Li Y S. *Macromolecules*, 2014, 47(19): 6627~6634.
- [82] Vasilenko I V, Kostjuk S V, Zaitsev K V, Nedorezova P M, Lemenovskii D A, Karlov S S. *Polym Sci Ser B*, 2010, 52(3~4): 136~143.
- [83] Suzuki N, Kobayashi G, Hasegawa T, Masuyama Y. *J Organomet Chem*, 2012, 717: 23~28.
- [84] Kolosov N A, Tuskaev V A, Gagieva S C, Fedyanin I V, Khrustalev V N, Polyakova O V, Bulychev B M. *Eur Polym J*, 2017, 872: 66~276.
- [85] Rishina L A, Kissin Y V, Lalayan S S, Gagieva S C, Tuskaev V A, Krashennnikov V G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2017, 55(11): 1844~1854.
- [86] Leone G, Mauri M, Losio S, Bertini F, Ricci G, Porri L. *Polym Chem*, 2014, 5(10): 3412~3423.
- [87] Klet R C, Theriault C N, Klosin J, Labinger J A, Bercaw J E. *Macromolecules*, 2014, 47(10): 3317~3324.
- [88] Hu P, Qiao Y L, Wang J Q, Jin G X. *Organometallics*, 2012, 31(8): 3241~3247.
- [89] Liu C C, So L C, Lo J C Y, Chan M C W, Kaneyoshi H, Makio H. *Organometallics*, 2012, 31(15): 5274~5281.
- [90] Lo J C Y, Chan M C W, Lo P K, Lau K C, Ochiai T, Makio H. *Organometallics*, 2013, 32(2): 449~459.
- [91] Lo J C, So L C, Chan M C. *Dalton T*, 2015, 44(36): 15905~15913.
- [92] Yuan S, Bai S, Liu D, Sun W H. *Organometallics*, 2010, 29(9): 2132~2138.
- [93] Yuan S F, Duan T, Wang L, Wei X, Wang X, Sun W H. *Inorg Chim Acta*, 2017, 466: 497~501.
- [94] Alves L G, Antunes M A, Matos I, Rui F M, Duarte M T, Fernandes A C, Marques M M, Martins A M. *Inorg Chim Acta*, 2010, 363(8): 1823~1830.
- [95] Ji X, Luo X, Gao W, Mu Y. *Polyhedron*, 2015, 102: 337~343.
- [96] Mu Y, Ji X, Yao W, Luo X, Gao W. *New J Chem*, 2016, 40(3): 2071~2078.
- [97] Randoll S, Kiesewetter E T, Waymouth R M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50(13): 2604~2611.
- [98] Kiesewetter E T, Waymouth R M. *Macromolecules*, 2013, 46(7): 2569~2575.
- [99] Espinas J, Darbost U, Pelletier J, Jeanneau E, Duchamp C, Bayard F, Boyron O, Broyer J-P, Thivolle-Cazat J, Basset J-M, Taoufik M, Bonnamour I. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 9: 1349~1359.
- [100] Ciancaleoni G, Fraldi N, Budzelaar P H M, Busico V, Macchioni A. *Organometallics*, 2011, 30(11): 3096~3105.
- [101] Ciancaleoni G, Fraldi N, Busico V, Macchioni A, Cipullo R, Budzelaar P H M. *Macromolecules*, 2012, 45(45): 4046.
- [102] Cohen A, Kopilov J, Lamberti M, Venditto V, Kol M. *Macromolecules*, 2010, 43(4): 1689~1691.
- [103] Huang K, Zhou S, Zhang D, Xiang G, Wang Q, Lin Y. *J Organomet Chem*, 2013, 741~742(1): 83~90.
- [104] Groysman S, Tshuva E Y, Reshef D, Gendler S, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z, Shuster M, Lidor G. *Isr J Chem*, 2010, 43(1~2): 373~381.
- [105] Białek M, Bisz E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2017, 55(15): 2467~2476.
- [106] Białek M, Bisz E. *J Polym Res*, 2013, 20(6): 164.
- [107] De S K, Sharma K, Sharma C. *Colloid Polym Sci*, 2018, 296(1): 107~119.
- [108] Haas I, Dietel T, Press K, Kol M, Kempe R. *Chem Eur J*, 2013, 19(42): 14254~14262.
- [109] Konkol M, Nabika M, Kohno T, Hino T, Miyatake T. *J Organomet Chem*, 2011, 696(9): 1792~1802.
- [110] Ishii A, Asajima K, Toda T, Nakata N. *Organometallics*, 2011, 30(11): 2947~2956.
- [111] Ishii A, Ikuma K, Nakata N, Nakamura K, Kuribayashi H, Takaoki K. *Organometallics*, 2017, 36: 3954~3966.

- [112] Saito Y, Nakata N, Ishii A. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37(12): 969~974.
- [113] Hu P, Wang J Q, Wang F, Jin G X. *Chem Eur J*, 2011, 17(31): 8576~8583.
- [114] Sudhakar P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45(23): 5470~5479.
- [115] Padmanabhan S, Vijayakrishna K, Mani R. *Polym Bull*, 2010, 65(1): 13~23.
- [116] Sudhakar P, Vijayakrishna K. *ChemCatChem*, 2010, 2(6): 649~652.

Advances in Group 4 Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis

CHEN Jun-xian^{*}, WANG Wei

(*Division of Materials Science, Beijing Research Institute of Chemical Industry (BRICI),
SINOPEC, Beijing 100013, China*)

Abstract: Group 4 non-metallocene catalyst is an important type of catalyst for olefin polymerization. It not only possesses advantages of high catalytic activity and wide scope of comonomers, but also can obtain poly-olefins with controllable structure. Besides, the synthesis and cost of this type of catalyst are easier and lower compared with metallocene catalyst. These advantages help group 4 non-metallocene catalyst enriching the catalyst structure and developing new polyolefin products. The research process of group 4 non-metallocene catalyst in recent ten years has been reviewed according to the structure of ligands. The structure characteristics and catalytic performance in olefin homo- and copolymerization of this kind of catalyst has been discussed, focusing on the electronic and steric effect within ligands on the catalytic activity of complexes and properties of resultant polyolefins. Finally, some suggestions on the future development of the related fields are put forward.

Key words: Group 4 metal; Non-metallocene catalyst; Olefin polymerization; Dentate ligand