

镍配位催化乙烯聚合新进展

袁世芳^{1,2*}, 范哲²

(1. 山西大学应用化学研究所, 太原 030006; 2. 山西大学化学化工学院, 太原 030006)

摘要:在烯烃聚合领域中, 催化剂决定了所得聚合物的分子量与分布以及微观结构, 进而影响聚烯烃材料的物理与机械性能。镍配合物催化乙烯聚合反应中, 既会获得齐聚物也可能获得聚合物, 有意思的是所得聚乙烯材料较容易呈现弹性体材料的性质。因此, 加强镍配合物催化剂的研究有助于筛选更高活性和优良性能的催化剂体系, 制备新型聚乙烯弹性体材料, 甚至为该类乙烯聚合中试研究做铺垫。本文综述了近年来镍配合物催化乙烯聚合研究的新进展, 重点讨论了配合物结构对于催化活性、热稳定性以及聚合产物微结构的影响与规律。

关键词:镍配合物; 聚乙烯; 催化活性; 弹性体材料

引言

石油化学工业生产中最重要的材料是聚烯烃, 而其中聚乙烯占了市场的大部分^[1~6]。线性 α -烯烃构成另一类重要的材料, 可用作聚烯烃生产中的共聚单体、洗涤剂、增塑剂和润滑剂等的前体。多种催化剂可促进烯烃链生长得到聚烯烃或 α -烯烃, 比如基于后过渡金属的配合物^[1,2]。尤其是二十多年前, Brookhart 首次研发了一系列 α -二亚胺镍的配合物, 不仅具有高的催化活性, 而且还得到了高分子量的聚乙烯^[7~20]。随后, Brookhart^[8] 和 Gibson^[21] 不断研发拓展, 还制备了大量的铁和钴配合物。总的来说, 这些发现开创了烯烃聚合催化剂的新时代, 引领了如今的迅速发展。目前, 介绍后过渡金属配合物催化剂的发展历程, 及其对所得聚合物的性能影响的文章有很多, 但主要以铁和钴配合物为主^[22~28]。有关镍配合物催化剂及其对烯烃聚合活性的研究的文章较少^[29~31]。

就 N, N -型 α -二亚胺镍预催化剂而言, 配体中 N -芳基骨架上的烷基取代基对聚合活性和聚合物微结构有显著影响^[29~33]。尽管取代基改变了配合物的空间效应及电子效应, 所得聚乙烯仍然具备高分子量的特性。相比之下, 吡啶亚胺类镍预催化剂催化乙烯转化为 α -烯烃的过程中发现, 配体结构、取代基大小和反应条件对催化活性和产物分布影响特别明显^[29,30,34]。

Braunstein 课题组在催化乙烯齐聚反应领域做出了重大贡献, 例如, $P\cdot N$ 、 $P\cdot P$ 、 $N\cdot P\cdot N$ 和 SHOP 型镍配合物催化剂的制备及烯烃齐聚反应方面^[35~48]。尽管制备出高性能且可以进行工业化的优良催化剂非常困难, 但只要我们能够摸索出镍配合物的精细结构与烯烃催化活性和 α -烯烃的立体选择性之间的关系, 那么设计开发出高性能的具有工业前景的 α -烯烃催化剂则指日可待。

多年来, Sun 课题组一直从事研制高性能, 多功能性和热稳定性好的镍配合物催化剂, 作为乙烯聚合及齐聚的预催化剂。除了作为学术兴趣的来源之外, 这些新的金属配合物催化剂及其得到的聚烯烃产品已显示出一定的工业应用潜力。本文总结了近年来镍催化剂作为烯烃催化剂的发展, 集中讨论了氮配位

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.12.001

收稿: 2019-04-25; 修回: 2019-10-22;

基金项目: 国家自然科学基金项目(21101101);

作者简介: 范哲(1995-), 男, 硕士研究生, 主要研究领域为烯烃聚合催化剂的合成及应用;

* 通讯联系人: 袁世芳(1979-), 女, 副教授, E-mail: yuansf@sxu.edu.cn.

的多齿镍配合物,以及配合物催化剂结构微调对催化活性、热稳定性和聚合物本身的微结构的影响。

1 二齿配位的镍预催化剂

在 α -二亚胺-镍配合物催化剂催化乙烯聚合的开创性发现后, N,N -二配位的镍配合物合成不仅在催化烯烃聚合,而且在配位化学中都成为热门课题,这些亚胺基配体的合成通常利用酮或醛前体与苯胺在酸催化下直接缩合制备^[32],选取合适的镍(II)盐处理与 N,N 配体化合物进行络合。

1.1 α -二亚胺镍催化剂

在 1995 年, Brookhart 课题组报道了第一个可以用作乙烯聚合的二亚胺-镍卤化物 (**1a-1c**) 配合物 (见图 1)^[9]。在甲基铝氧烷 (MAO) 存在下, 配合物 **1a-1c** 能够制备出高线性到适度支化度的聚乙烯, 与茂金属催化剂相比 **1a-1b** 表现出极高的活性。例如, 配合物 **1a** ($R^1 = R^2 = i\text{-Pr}$)/MAO 在乙烯聚合中显示出的周转频率 $\text{TOF} = 3.90 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ (相当于催化活性为 $1.10 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。之后, 对 α -二亚胺的结构框架进行了一系列修饰, 并评估了配合物结构及其催化活性^[31~33]。在 2000 年, Brookhart 小组报道了 α -二亚胺-镍配合物 **1c-1e** 的催化性能, 在改性的甲基铝氧烷 (MMAO) 存在下, 镍配合物 **1c-1e** 催化乙烯聚合表现出高的催化活性 (见图 1)^[49]。一般来说, 随着甾体和邻位取代基数量的增加, 聚合物的分子量、周转率及支化度都同时增加。改变 α -二亚胺的骨架对聚合物的微观结构和催化剂活性有显著影响。就 α -二亚胺镍配合物 **1c-1e** 而言都是非常好的聚合催化剂, 其中 **1c** 显示出最高的 TOF 值, 比较而言, **1e** 制备的聚合物具有更高的分子量和更高的支化度, 而烷基取代的配体骨架得到的聚合物的分子量分布普遍小于平面萘体系配合物得到聚合物的分子量分布。

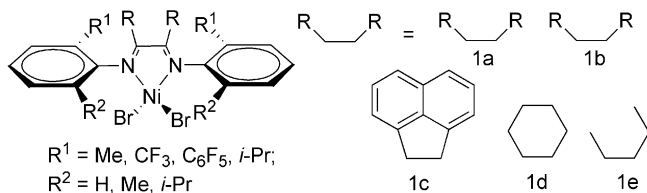
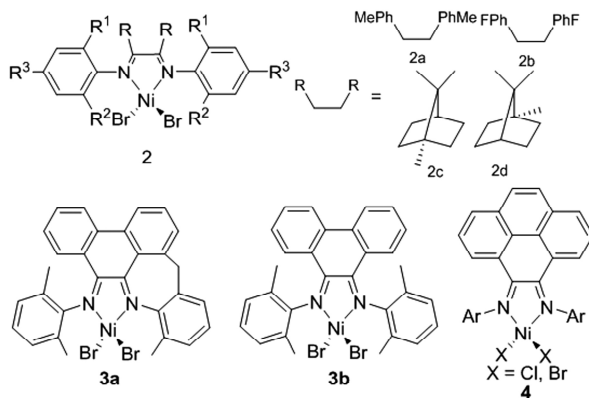


图 1 Brookhart 的原始 α -二亚胺镍催化剂^[49]

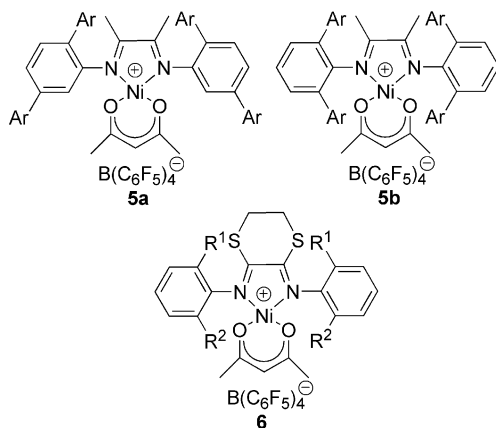
Figure 1 Brookhart's original α -diimine-nickel catalysts^[49]

2009 年, Wu 课题组针对 α -二亚胺镍催化剂的热稳定性, 合成了一系列镍配合物 **2a-2d**^[50,51] (见图 2), 在 MAO 存在下, 所有这些镍配合物催化乙烯聚合都具有活性, 与配合物 **1c** 相比, 含有大骨架的 **2a** 和 **2b** 具有更高的热稳定性, 同时可以制备出更高分子量的聚乙烯^[49,50]。在二乙基氯化铝 (Et_2AlCl) 存在下, α -二亚胺镍配合物 **2c** 和 **2d** ($R^1 = R^2 = i\text{-Pr}$, $R^3 = \text{H}$) 催化乙烯聚合有好的催化活性 $5.20 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 可以制备出高分子量且窄分布的聚合物 ($M_n = 3.90 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1.20$)^[51]。Li 课题组合成了带有 9,10-菲醌的 α -二亚胺镍配合物 **3a** 和 **3b**, 在 MAO 存在下催化乙烯聚合, 这两种配合物都表现出高的反应活性并制得高分子量聚乙烯 ($1.20 \sim 2.10 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。相同条件下, 镍配合物 **3a** 催化乙烯聚合, 得到的聚合物分子量高于配合物 **3b**, 也远高于 α -二亚胺镍配合物 **1a-1c** 得到的聚合物分子量^[52]。2013 年, Sun 课题组合成了带有 4,5-双(芳基亚胺基)茚亚基 N,N -配体的二卤化镍 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) 配合物 **4**, 并进行了乙烯聚合性能的研究^[53], 选用不同的助催化剂 MAO、倍半乙基氯化铝 (EASC) 和 MMAO 时, 配合物 **4** 活性最高达 $4.40 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 制备出具有高支化度 (130 支/1000 碳) 和窄分子量分布的聚乙烯。在 MAO 存在下, 配合物 **4** 催化乙烯聚合其活性顺序为: **4** ($\text{Ar} = 4\text{-甲基-2,6-二乙基苯基}$) $>$ **4** ($\text{Ar} = \text{均三甲苯基}$) $>$ **4** ($\text{Ar} = 2,6\text{-二甲基苯基}$) 溴化物和 **4** ($\text{Ar} = \text{均三甲苯基}$) $>$ **4** ($\text{Ar} = 2,6\text{-二甲基苯基}$) 氯化物。聚合的反应条件对催化活性和聚合物的性质具有显著影响。

2010 年, Rieger 课题组合成了一系列 α -二亚胺镍配合物催化剂 **5a, 5b** 和 **6** (见图 3), 并研究了这些配合物在乙烯中的气相聚合^[54]。结果显示, 此类配合物催化剂有等级性的催化活性, 并得到了从线性

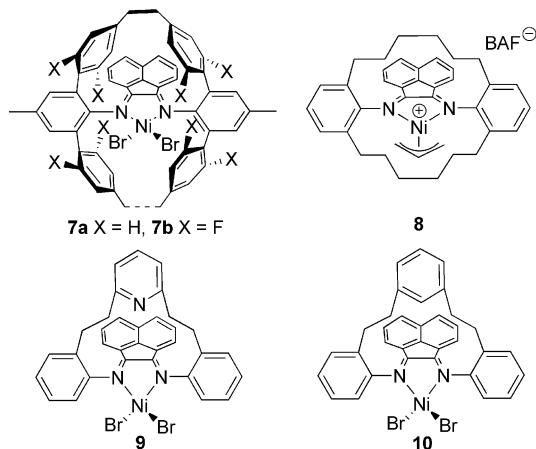
图 2 α -二亚胺镍预催化剂中的 *N*-芳基和骨架变化^[50~53]Figure 2 Skeletal modifications in α -diimine-nickel pre-catalysts^[50~53]

低密度聚乙烯 (LLDPE) 到高密度聚乙烯 (HDPE), 比较而言使用配合物 **5b** 可以制备出更高分子量的聚乙烯^[54]。

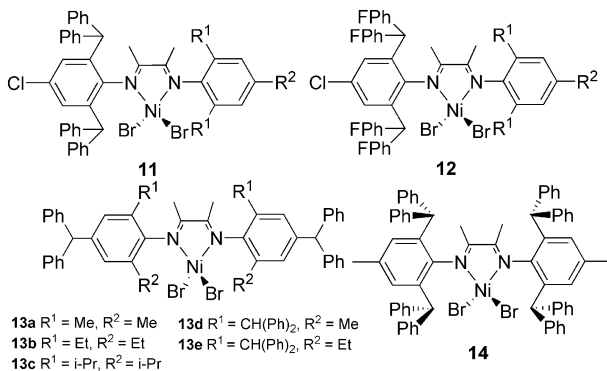
图 3 α -二亚胺镍预催化剂中的 *N*-芳基和骨架变化^[54]Figure 3 *N*-aryl and backbone variations in α -diimine-nickel pre-catalysts^[54]

Guan 等研究了含有环芳烃的 α -二亚胺镍催化剂 **7a** 和 **7b** 配合物及其乙烯聚合 (见图 4)^[55,56], 配合物 **7a** 催化乙烯聚合具有优异的活性为 $4.20 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[55]。而 **7a** 和 **7b** 中的活性中心位于大环的中心, 仅允许乙烯插入和乙烯链生长在两个方向上发生, 从而实现对活性中心的保护。值得注意的是, 即使在 90°C 时, 它们的催化活性仍然很高, TOF 最高为 $1.07 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ ^[55], 配合物 **7b** 的催化活性稍微逊色些, 但配合物 **7b** 表现出高的热稳定性, 在聚合温度为 105°C 条件下, 超过 70min 仍保持好的活性。此外, 这些配合物所得到的聚合物呈现双峰分子量分布, 高分子量聚合物居多 ($M_n = 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 还包括少量的超高分子量聚合物 ($M_n > 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[56]。前期他们还合成了含烷基桥连的大环配合物 **8**, 研究显示, 该预催化剂对乙烯聚合的催化活性较低 ($\text{TON} < 400 \text{ h}^{-1}$)^[57]。鉴于这一结果, Guan 等还合成了半环状配合物 **9** 和 **10**, 在 AlMe_2Cl 存在下, 配合物 **9** 对乙烯聚合显示出高活性 ($\text{TON} > 5.88 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$), 并得到了具有高分子量和窄分子量分布 ($\text{PDI} = 2.2$) 的聚乙烯。形成鲜明对比的是, 当使用 MAO、 AlMe_3 或 AlMe_2Cl 作为助催化剂时, 配合物 **10** 只能得到具有宽分子量分布 ($\text{PDI} \geq 5.6$) 的低分子量聚合物, 而配合物 **9** 却可以制得高分子量线性聚乙烯^[58]。

基于空间效应及催化剂的热稳定性等因素考虑, Sun 课题组通过引入二苯甲基 $[\text{CH}(\text{Ph})_2]$ 或二氟苄基 $[\text{CH}(\text{p-FPh})_2]$ 作为 *N*-芳基上的取代基做了相关的研究 (见图 5~7)^[29~31], 配合物 **11**~**13** 均显示

图 4 大环 α -二亚胺镍预催化剂^[55~58]Figure 4 Macrocyclic α -diimine-nickel pre-catalysts^[55~58]

出高的催化活性和良好的乙烯聚合热稳定性^[59~61]。例如,在 MAO 存在下配合物 **11** 得到具有双峰特征的聚乙烯,而使用 MMAO 得到的聚乙烯显示出单峰特征^[59]。相同条件下,配合物 **12** 表现出比 **11** 更高的催化活性(高达 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)^[60],并制得具有双峰分布的高支化聚乙烯。而在 Et_2AlCl 存在下,配合物 **13** 显示出高的催化活性($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)^[61],并得到具有低支化度的聚乙烯。配合物 **13** 的催化活性按顺序排列为 **13a** > **13b** > **13c** > **13d** > **13e**,同时得到的聚乙烯分子量顺序依次为: **13a** < **13b** < **13c** < **13d** < **13e**,这表明大位阻的取代基会阻碍链迁移和与其相关的终止过程。二苯甲基在邻位取代时(**13d** 和 **13e**)显示出比对位取代(**13a**-**13c**)更好的热稳定性,充分说明了空间位阻对催化剂热稳定性的作用^[61]。

图 5 含二苯甲基的 α -二亚胺镍预催化剂^[59~62]Figure 5 Benzhydryl-containing α -diimine-nickel pre-catalysts^[59~62]

在此期间,Long 课题组合成了配合物催化剂 **14**,在催化乙烯聚合过程中具有很好的热稳定^[62],在 MAO 存在下,配合物 **14** 在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度范围内显示出高的催化活性,在 100°C 下催化活性高达 $2.12 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,并制备了高分子量 $M_n > 6.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和窄的分子量分布($M_w/M_n \leq 1.31$),及适度支化度(63~75 支/1000 碳)的聚乙烯。配合物 **15** 在 EASC 作为助催化剂,催化活性在 $3.96 \sim 12.4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 范围内,得到了具有更高热熔温度和低支化度的聚乙烯。

配合物 **15**~**19** 各自含有一个附有各种二苯甲基取代模式的 *N*-芳基,显示出优异的催化活性并得到具有高支化度的聚乙烯(见图 6)^[63~76]。配合物 **15a**(R=Me)时,用 Et_2AlCl 或 MAO 活化,均可得到高活性的乙烯聚合催化剂最高达 $1.10 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,产生高支化度的聚乙烯,用 Et_2AlCl 作为助催化剂,得到聚乙烯支化度为(337 支/1000 碳, 60°C)^[63]。配合物 **15b**(R=Cl)使用 MAO 作为助催化剂,催化

活性高达 $1.48 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚乙烯支化度为 (98 支/1000 碳, 60°C)^[64]。配合物 **15c** ($\text{R}=\text{F}$) 同样在 MAO 存在下, 具有高的催化活性 $1.49 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 聚乙烯支化度为 (202 支/1000 碳, 30°C), 得到了超高分子量的聚乙烯 $M_w = 1.60 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和窄的分子量分布^[65]。而配合物 **15d** ($\text{R}=\text{NO}_2$) 用 Et_2AlCl 或 EASC 活化, 依然具有高的催化活性, 所得聚乙烯具有 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内的超高分子量和窄分子量分布^[66]。配合物 **16** 相对于配合物 **15** 而言, 不仅保留了高的催化活性, 而且有更好的热稳定性, 配合物 **16a** 在 MMAO 存在下, 催化活性最高为 $8.95 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 得到聚乙烯的支化度为 (166 支/1000 碳, 80°C)^[67]。配合物 **16b** 在少量的 EASC 存在下, 其催化活性高达 $1.09 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 得到聚乙烯支化度为 (59 支/1000 碳, 60°C)。值得注意的是, 配合物 **16a** 和配合物 **16b** 即使在 80°C 下仍有好的热稳定性, 能保持高的催化活性 ($3.76 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)^[68]。

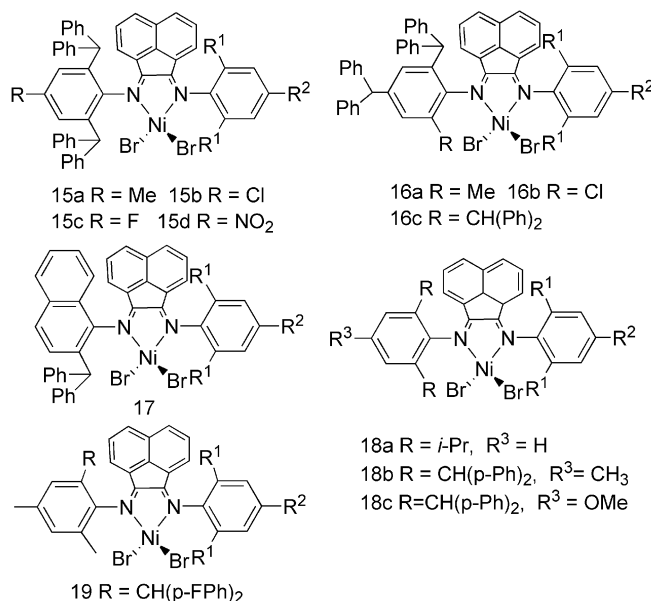


图 6 不对称 α -二亚胺萘烯镍预催化剂^[63~76]

Figure 6 Diiminoacenaphthene α -diimine-type-nickel pre-catalysts^[63~76]

配合物 **16c** 不仅有高的催化活性 ($1.07 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 而且在 90°C 下仍显示出良好的热稳定性 ($2.97 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 得到的聚乙烯支化度也较高 (135 支/1000 碳)。测试结果显示, 此类配合物催化剂得到的聚乙烯材料有很好的潜力成为热塑性弹性体 (TPE) 的替代品^[69]。配合物 **17** 用 MAO 或 Et_2AlCl 活化时, 催化乙烯聚合只显示出中等活性, 但得到的聚乙烯具有高分子量和低的支化度 (48 支/1000 碳, 30°C)^[70]。而配合物 **18** 使用 MAO 或 Et_2AlCl 作为助催化剂, 表现出非常高的催化活性, 高达 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 即使在常见的工业操作温度 80°C 下, 这些催化体系仍能保持高活性 $4.87 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[71,72]。重要的是, 经由配合物 **18b** 得到的聚乙烯具有高的支化度 (140 支/1000 碳, 50°C), 可作为目前工业应用中稀缺的弹性材料^[73,74]。而配合物 **18c** 有好的热稳定性, 在聚合温度为 90°C 时, 催化活性高达 $2.51 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 得到的聚乙烯为很好的弹性体材料, 极限拉伸压力和最高断裂应变分别为 24.5 MPa 和 602.2%^[75]。配合物 **19** 在 MAO 和 EASC 的存在下, 显示出较高的催化活性 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 下显示出良好的热稳定性, 并产生高分子量 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的聚乙烯^[76]。

与配体化合物 **18~19** 相比, 配合物 **20~23** 显示出更高的催化活性, 用 EASC 做活化剂, 相对低的 $\text{Al}/\text{Ni}=600$, 在 30°C 下, 配合物 **20** 催化乙烯聚合活性最高达 $2.20 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 并得到高的分子量窄的分子量分布和中等支化度的聚乙烯, 部分配合物还得到了超高分子量聚乙烯最高达 $1.50 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。相比之下, 此类配合物中溴化物预催化剂比氯化物预催化剂的活性高, 而氯化物预催化剂需要更少的助催化剂^[77~82]。含有 *N*-萘基的不对称配合物 **21** 在 Et_2AlCl 存在下, 具有较高的催化活性, 产生的

聚乙烯分子量高达 $5.58 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且具有窄的分子量分布 ($1.22 \sim 1.99$)。为了更有效地平衡预催化剂的热稳定性及其催化活性,相继合成了配合物 **22** 和 **23**,在 MAO 或 Et_2AlCl 活化下,催化乙烯聚合显示出高的催化活性最高达 $1.02 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。可喜的是,在 Et_2AlCl 存在下,配合物 **23** ($\text{R} = \text{R}^1$) 兼具高的催化活性与优异的热稳定性,在高达 100°C 的温度下仍然能保持活性在 $1.10 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,同时还得到了高分子量 $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的聚乙烯^[83~86]。

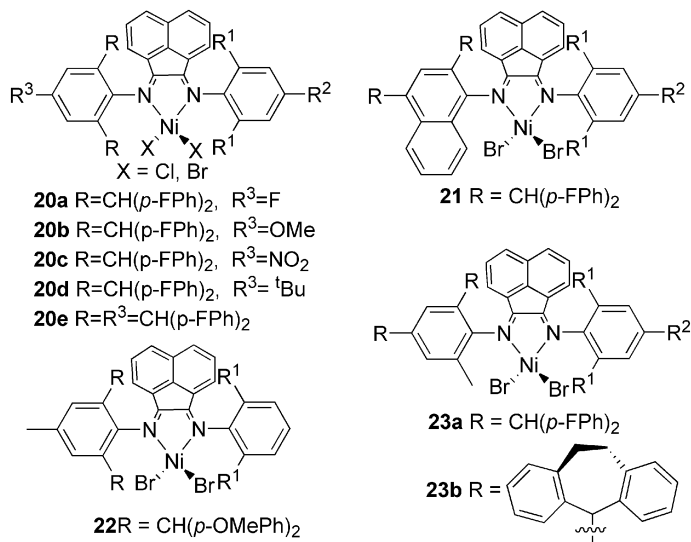


图 7 二氟苄基取代的 α -二亚胺萘烯镍预催化剂^[77~86]

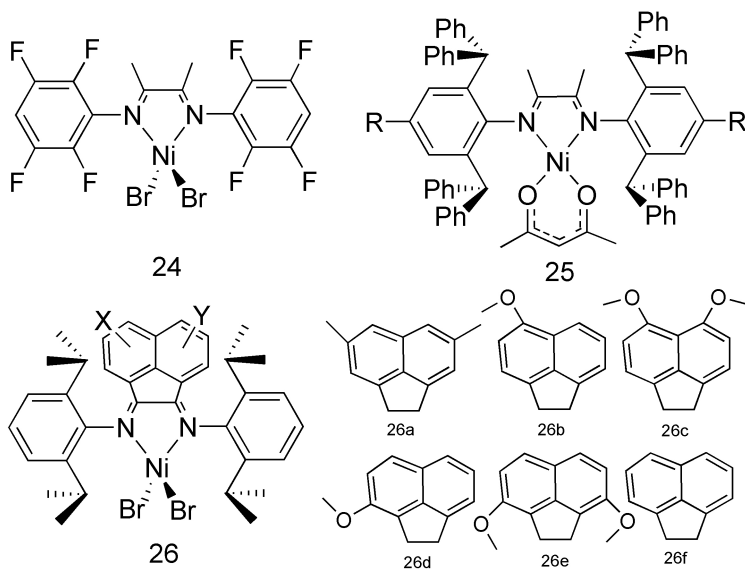
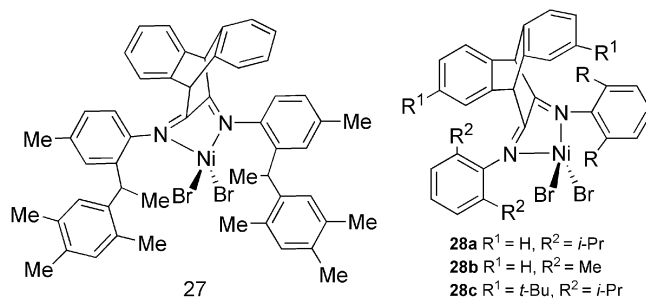
Figure 7 Difluorobenzhydryl-substituted diiminoacena phthene-nickel pre-catalysts^[77~86]

Rishina 课题组合成了配合物 **24** 在 Et_2AlCl (或 EASC) 和 PPh_3 的混合体系存在下,在 30°C 下催化乙烯聚合,得到含有 $14\% \sim 20\%$ (mol) 甲基支链的蜡状低聚物, $4\% \sim 6\%$ (mol) 的乙基支链和少量长链聚合物^[87]。Chen 课题组也报道了一系列配合物 **25** 和 **26**,在催化乙烯聚合中,配合物 **26** 催化剂都表现出高的催化活性 $6.0 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,在 100°C 仍有好的热稳定性,并得到高分子量的 $M_n = 1.60 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和窄分子量分布的聚乙烯^[88]。相比之下,配合物 **27** 显示更高的催化活性 $1.60 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,但得到的聚乙烯分子量较低 ($M_n = 4.20 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),含有萘骨架的配合物 **26d** 和 **26e** 得到的聚乙烯分子量相对更高些^[89]。

Coates 课题组合成了配合物 **27** 在 -20°C 下,催化乙烯聚合最高活性高达 $\text{TOF} = 7.0 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$,得到了高分子量、 $T_m = 135^\circ\text{C}$ 的线性聚乙烯^[90]。Wu 课题组相继合成了一系列配合物 **28**, Et_2AlCl 作为助催化剂催化乙烯聚合,配合物 **28** 表现出高的催化活性最高达 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,配合物 **28c** ($\text{R}^1 = \text{tBu}$) 在 100°C 下仍体现出好的热稳定性,并且 TOFs 值基本保持不变,而聚合物分子量随着聚合时间的延长而增加。同时在低温下,也可以得到高分子量 $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和窄分子量分布 $\text{PDI} = 1.40$ 的聚乙烯^[91]。

1.2 吡啶亚胺型镍催化剂

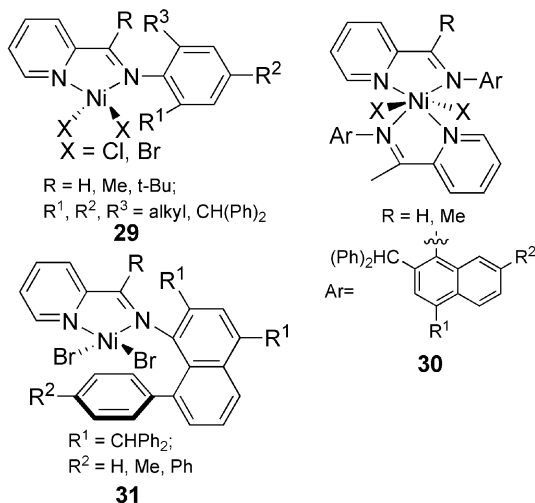
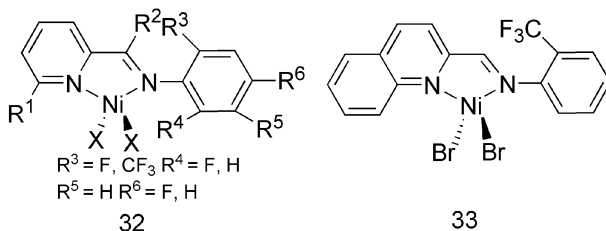
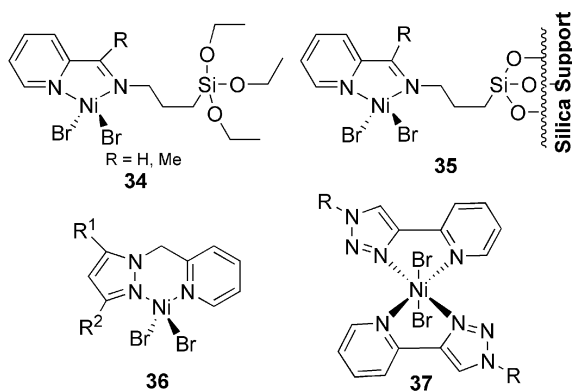
近年来,除了 α -二亚胺镍配合物催化剂,另一个受到关注的主题是吡啶亚胺和喹啉基亚胺镍(II)配合物催化剂的合成及乙烯齐聚与聚合催化性能的研究^[29~31]。2012 年, Sun 课题组开发了一系列包含大空间位阻的二苯甲基吡啶亚胺镍配合物催化剂 **29**,在 MAO 或 EASC 存在下,催化乙烯聚合表现出极高的催化活性最高达 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,产生聚乙烯具有低分子量、中等支化度 ($2.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 以及窄分子量分布 ($\text{PDI} \leq 2.52$) 等特点^[92]。后期为了增加其空间位阻引入 $\text{R} = \text{tBu}$,结果发现,镍配合物 **29** 仍能保持很高的催化活性 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,但得到的聚合物为短链低聚物^[93]。2014 年相继合成了一系列 *N*-萘基吡啶亚胺镍(II)配合物 **30**,配合物用 MAO 或 MMAO 活化催化乙烯聚合,最高催化活性高达 $2.02 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,形成低分子量和窄分子量分布的聚乙烯^[94,95]。近来 Wu 课题组报道了一系

图 8 二亚胺萘烯镍预催化剂^[87~89]Figure 8 Diiminoacenaphthene-nickel pre-catalysts^[87~89]图 9 二苯并二氮杂桥联二亚胺镍预催化剂^[90,91]Figure 9 Dibenzobarrelene-bridged-a-diimine nickel pre-catalysts^[90,91]

列含萘基的吡啶亚胺镍配合物 **31**, 用 Et_2AlCl 作为助催化剂催化乙烯聚合, 显示出高的催化活性 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 在 80°C 仍然保持高活性。当温度控制在 20°C 以上时, 聚乙烯的分子量最高为 $2.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 而当温度控制在 5°C 以下进行聚合时, 得到聚乙烯的分子量高达 $1.0 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[96]。

2016 年, Bryliakov 和 Antonov 报道了一系列含氟吡啶亚胺镍配合物 **32** 和 **33**, 用 MAO 作为助催化剂进行乙烯齐聚/聚合反应, 乙烯齐聚反应分别显示出高的催化活性 $9.60 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $6.60 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 并得到了高支化度的低分子量聚乙烯 86~229 支/1000 碳^[97]。

Darkwa 课题组合成了含硅配合物 **34** 和二氧化硅负载的配合物 **35**, 用 EtAlCl_2 作为活化剂, 此类配合物先将乙烯二聚以丁烯为主, 随后进行甲苯的 Friedel-Crafts 烷基化反应, 得到一、二和三丁基甲苯的区域异构体。值得注意的是, 配合物 **34** 可以将串联乙烯齐聚反应和 Friedel-Crafts 烷基化反应相结合来制备烷基苯的配合物^[98]。虽然负载催化剂的催化活性低于均聚催化剂的催化活性, 但配合物 **35** 可以在比同类催化剂更高的温度下进行这些串联反应, 从而提供可以承受更高操作温度的催化体系^[98]。为了开发出具有更好稳定性的新型有效催化剂, Darkwa 课题组还引入了庞大的二茂铁基作为吡啶吡唑基和吡唑基配体的取代基, 合成了一系列镍(II)配合物 **36**(见图 18)^[99]。在氯苯中用 EtAlCl_2 活化配合物 **36**, 催化乙烯聚合得到乙烯齐聚物最高催化活性为 $1.99 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在甲苯中, 用丁烯与甲苯进行 Friedel-Crafts 烷基化生成丁烯异构体和少量丁基甲苯^[99]。Braunstein 课题组也曾合成了镍配合物 **37**^[47], 在 AlEtCl_2 活化下催化乙烯聚合, 显示出中等的催化活性。

图 10 含 N-萘基的吡啶亚胺镍预催化剂^[92~96]Figure 10 N-naphthyl-containing pyridinylimine-nickel pre-catalysts^[92~96]图 11 CF₃-和 F-取代的吡啶亚胺镍预催化剂^[97]Figure 11 CF₃- and F-substituted pyridinylimine-nickel pre-catalysts^[97]图 12 含硅烷及吡唑基的吡啶亚胺镍预催化剂^[98,99,47]Figure 12 Alkoxy-silyl, pyrazolyl-containing pyridinylimine-nickel pre-catalysts^[98,99,47]

Sun 课题组前期也合成了一系列喹啉亚胺配合物 **38** 和吡啶苯并咪唑配合物 **39** 和苯并苯并恶唑配合物 **40**, 在 Et₂AlCl 活化时, 催化乙烯齐聚反应都表现出高活性, 配合物 **38** (R = Me) 乙烯齐聚活性最高为 1.83 × 10⁶ g · mol⁻¹ · h⁻¹, 在聚合温度为 60℃, 10 个乙炔气压下具有良好的热稳定性。有趣的是, PPh₃ 的加入显著提高了乙烯齐聚反应体系的催化活性 (高达 1.72 × 10⁷ g · mol⁻¹ · h⁻¹)^[100]。在 10 个乙炔气压下, 在 20℃ 下, 配合物 **38** 得到的低聚物以 α-C₄ 为主要产物, 且催化活性随着反应温度的升高而降低^[101]。同样在 Et₂AlCl 存在下, 配合物 **39** 催化乙烯齐聚最高活性为 5.87 × 10⁵ g · mol⁻¹ · h⁻¹^[102,103], 配

合物 **40** 催化活性最高为 $4.15 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 得到的低聚物以 α -丁烯为主^[99]。而金属配合物 **41** 得到的聚乙烯是无色低粘度油状聚合物, 分子量较低 ($M_n = 51 \sim 1300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 并得到了高支化度的聚乙烯 80~125 支/1000 碳^[104]。

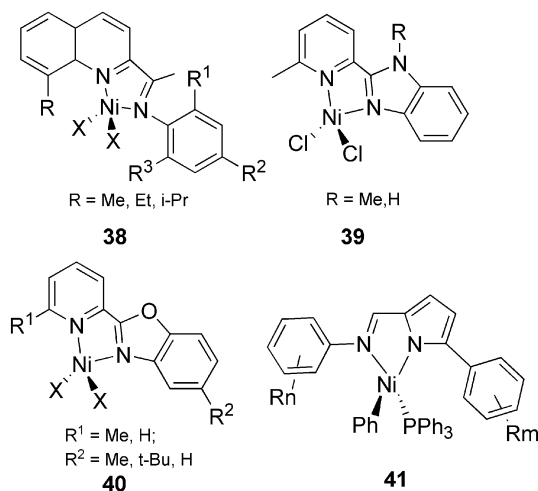


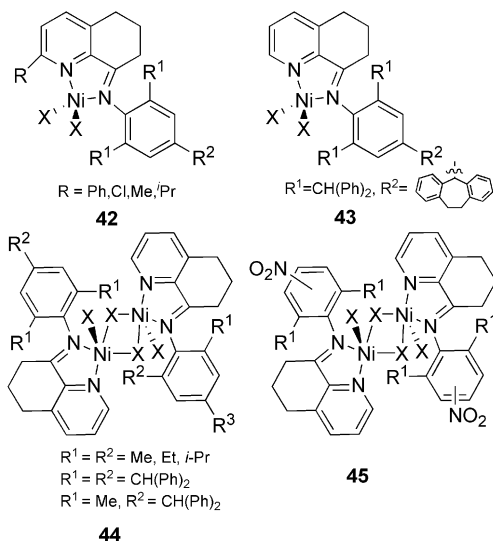
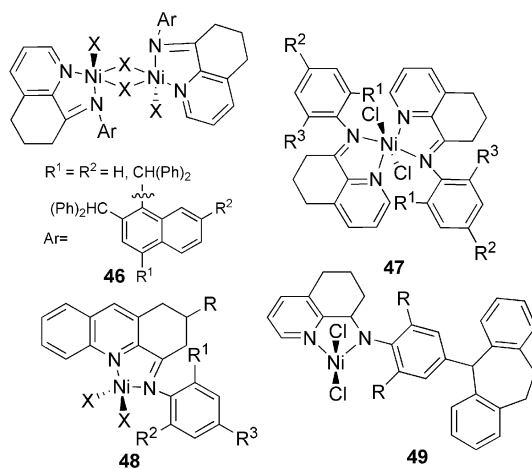
图 13 杂环亚胺镍预催化剂^[100~104]

Figure 13 Azamine-nickel pre-catalysts^[100~104]

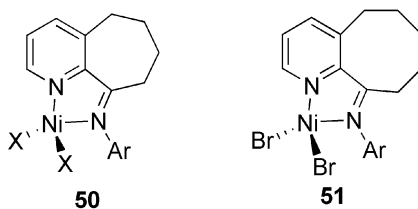
Sun 课题组近期还合成了大量带有环烷基基的吡啶亚胺配合物催化剂并对其进行了相应的乙烯聚合催化性能的研究^[29]。用 EASC 作为助催化剂, 催化乙烯聚合/齐聚反应, 配合物 **42**~**45** 系列催化剂都表现出高的催化活性^[105~117], 催化活性最高可达 $9.50 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 以二聚体 (C₄) 和三聚体 (C₆) 为主, 其中配合物 **42** ($\text{R} = \text{Me, } i\text{-Pr}$) 催化剂在 80℃ 和 10 乙烯气压下都表现出良好的热稳定性^[105~110]。配合物 **43** 催化剂在 MMAO 或 Et_2AlCl 存在下, 最高活性可达 $4.58 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 此类配合物得到的聚乙烯具有高的插入率, 分子量较小但分子量分布却很窄^[111, 112]。相同条件下, 用 MAO 作为助催化剂, 配合物 **44** 的催化活性相对较低, 最高活性为 $2.48 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 并且聚合物与少量 C₄ 一起产生, 具有高 α -烯烃选择性, 由此证实了增加邻位芳基取代基 (R₁) 的空间位阻, 可提高固体聚合物的收率^[113~115]。卤素桥联二镍配合物 **45** 在 MAO 或 Et_2AlCl 存在下, 催化乙烯聚合反应催化活性高达 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 所得产品为聚乙烯蜡状物, 实验证明, 体系中 N-芳基上取代基的性质对聚乙烯蜡状物的分子量及其分布有明显影响^[116, 117]。

近期, Sun 课题组将大位阻的二苯甲基取代基引入了萘环合成了一系列配合物 **46** 催化剂, 在用 MMAO 或 Et_2AlCl 活化时, 催化乙烯聚合表现出高的催化活性 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 得到低分子量的聚乙烯^[118]。同期, 合成了含庞大的苄基单元配合物 **47** 和配合物 **48**, 作为乙烯聚合反应催化剂, 都表现出较低的催化活性。配合物 **47** 得到了具有双峰分子量分布 (MWD) 的聚乙烯^[119]。配合物 **48** 用于乙烯齐聚反应得到了 C₄ 至 C₁₆ 的低聚物^[120]。配合物 **49** 在催化乙烯聚合过程中 ($\text{Et}_2\text{AlCl} > \text{MMAO}$), 催化活性最高为 $4.58 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 得到低分子量 ($1.0 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 和窄分子量分布的聚乙烯, 得到的聚乙烯蜡为不饱和的高度支化产物^[121]。

为了深入了解配体中含有不同大小的环烷基基团合成的镍配合物催化剂, 对乙烯聚合反应活性及催化性能的影响。Sun 课题组合成了一系列环烷亚胺吡啶镍配合物^[122~125]。例如, 配合物 **50** 在用 MMAO 或 Et_2AlCl 活化时, 催化乙烯聚合具有高活性 $7.80 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 并得到了高度支化的低分子量和窄分子量分布的蜡状聚合物, 可用作润滑剂和降凝剂的添加剂^[122, 123], 与类似配合物 **42**~**44** 相比活性相当。而相同条件下, 配合物 **51** 在乙烯聚合中仍表现出高活性 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 并得到低分子量和窄分子量分布的聚乙烯。就此证明此类配合物催化剂属于单点催化体系^[124], 我们发现虽然环烷烃配体

图 14 芳基亚氨喹啉镍预催化剂^[105~117]Figure 14 Aryylimino-quinoline-nickel pre-catalysts^[105~117]图 15 芳基亚氨喹啉镍预催化剂^[118~121]Figure 15 Aryylimino-quinoline-nickel precatalysts^[118~121]

框架可以在镍中心周围提供刚性配位环境,然而这些亚胺基环烷基吡啶配体具有亚胺烯胺互变异构化的能力,这可能导致催化剂不稳定和多位点行为^[125]。

图 16 含有环烷亚胺基团的吡啶镍预催化剂^[122~125]Figure 16 Iminonaphthenic-pyridine-nickel pre-catalysts^[122~125]

为了抑制亚胺烯胺互变异构, Sun 课题组随后又合成了一系列环烷亚胺镍配合物 **52**^[126], 配合物 **53** 和 **54**^[127], 在催化乙烯聚合反应中都有高的催化活性。在 MAO 或 EASC 存在下, 配合物 **52** 表现出高的

催化活性 $6.48 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 并产生低分子量的蜡状聚乙烯, 聚乙烯的分子量分布 (1.7~2.0) 很窄, 证明此类配合物催化剂为单点活性催化剂^[126]。在用 MAO 或 MMAO 活化时, 配合物 **53** 和 **54** 表现出对乙烯聚合的高活性, 其中配合物 **53** (R=Me) 在 20℃ 下, 催化活性最高为 $5.0 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 而快速活性物质再生功能是此类配合物催化的优良特征 (TOF 取值范围为 $3096 \sim 5478 \text{ h}^{-1}$, 20℃)^[127]。

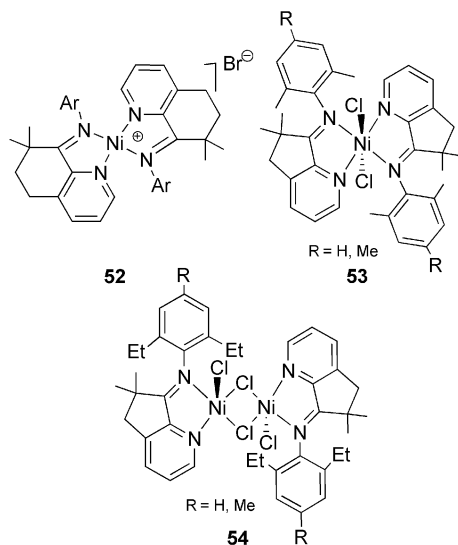


图 17 含有环烷亚胺基团的吡啶镍预催化剂^[126,127]

Figure 17 Iminonaphthenic-pyridine-nickel pre-catalysts^[126,127]

2 三齿配位的镍预催化剂

随着 *N,N*-镍配合物催化剂迅速的发展, 近年来 *N,N,N* 三齿镍配合物催化剂体系的合成及其对烯烃聚合反应的表征也有大量的报道^[26,28], 相对二齿配合物而言, 三齿配合物催化剂催化乙烯聚合的催化活性较低。例如, 含有苯并咪唑基或苯并噁唑单元的一系列配合物预催化剂 **55**, 在用 Et_2AlCl 作为助催化剂催化乙烯聚合^[128~130], 所有配合物催化剂都显示出高达 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的良好催化活性。更具体地说, 相同条件下, *N*-甲基配合物 **55** (Z=NMe) 的催化活性比 *N*-异丙基配合物 **55** (Z=NⁱPr) 的催化活性高一些。当苯并咪唑被苯并噁唑取代时, 配合物 **55** (Z=O) 催化乙烯齐聚反应显示出较高的活性^[128]。总之, 在相同条件下配合物 **55** 催化乙烯齐聚反应的活性顺序为, 苯并咪唑环上含有 *N*-H (Z=NH) > *N*-烷基化 (Z=N-Alkyl) > *N*-芳基的 (Z=Aryl)^[128~129]。双亚胺基吡啶配合物 **56** 用 EASC 激活时, 催化乙烯齐聚反应最高活性可达 $2.50 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 且 1-丁烯 (54.2%~99.1%) 具有中等至良好的选择性^[130]。

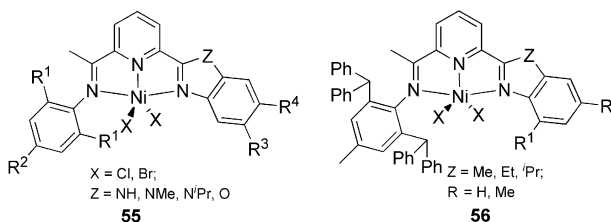


图 18 2-胺基-6-苯并咪唑基/苯并恶唑基吡啶镍预催化剂^[128~130]

Figure 18 2-Imino-6-benzimidazolyl/benzoxazolyl-pyridine-nickel pre-catalysts^[128~130]

Casagrande Jr.课题组合成了单阴离子吡咯亚胺的三齿配合物 **57**, 在 MAO 助催化下, 催化乙烯齐聚

反应^[131],用 250 当量的 MAO 活化时,配合物 **57**($R=H$)显示出适度的活性 $1.16 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,但对 1-丁烯有良好选择性(89%wt)。而体系的空间位阻有所增加的配合物 **57**($R=i\text{Bu}$),相同条件下用 EASC 代替 MAO 催化乙烯齐聚反应,其催化活性可提高 2.5 倍,但 1-丁烯选择性显著降低。Ojwach 课题组合成了双吡啶胺配合物 **58**,用 EtAlCl_2 或 MAO 活化催化乙烯齐聚反应,表现出高的催化活性 $2.74 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,除了少许的三聚体(C6)和四聚体(C8)之外,主要以乙烯二聚体(C4)为主^[132]。

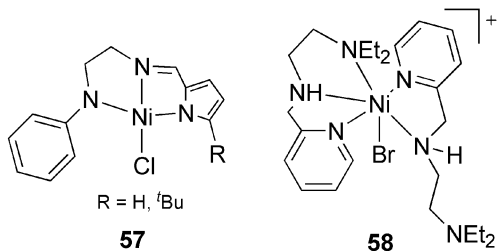


图 19 吡咯/吡啶亚胺三齿镍预催化剂^[131,132]

Figure 19 Pyrrolide/pyridinyl-imine-nickel pre-catalysts^[131,132]

3 结论和展望

二十多年前, Brookhart 课题组首次合成 α -二亚胺镍(II)催化剂,为后过渡金属催化剂的发展开启了航灯,是金属配合物催化剂用于乙烯聚合及齐聚反应的里程碑。实践证明,通过科学家们的努力,后过渡金属配合物得到了迅速的发展,合成了大量、优良的镍配合物催化剂。选取合适的助催化剂,此类预催化剂催化乙烯聚合反应,表现出各种优异的性能(如高活性、高支化度、热稳定性、高分子量和选择性等),但仍然有很多新型配合物有待我们继续开发。目前,我们普遍的改进办法是通过改变 N -芳基及其配体主链的取代基,来改变配合物的空间效应及电子效应,从而调节预催化剂的催化性能,虽然这种改进办法一直备受大家的青睐,但科学家们发现环张力对配合物的性能影响也很大,并且此类配合物催化剂催化乙烯聚合得到的聚合物一般都具有高的支化度,这一新概念的提出必然为我们后续研发新型催化剂打开了另一扇门。值得注意的是,超高支化度的烯烃聚合物具有好的热塑性及弹性,是潜在优良的热塑弹性体材料。

参考文献:

- [1] Wang Z, Liu Q, Solan G A, Sun W H. Coord Chem Rev, 2017, 350: 68.
- [2] Budagumpi S, Keri R S, Biffis A, Patil S A. Appl Catal A, 2017, 535: 32.
- [3] 袁世芳,王丽静,张秋月,孙文华. 化学进展, 2017, 29(12): 1462.
- [4] 袁世芳,牛春霞,魏学红,孙文华. 化学进展, 2016, 28(7): 1070.
- [5] 黄伟,张文娟,孙文华,高分子通报, 2011, 10: 63.
- [6] 左伟伟,孙文华,高分子通报, 2009, 4: 1.
- [7] Skupinska J Chem Rev, 1991, 91: 613.
- [8] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1995, 117: 6414.
- [9] Lttel S D, Johnson L K, Brookhart M. Chem Rev, 2010, 100: 1169.
- [10] Chukanova O M, Alferov K A, Chernyak A V, Perepelitsina E O, Belov G P. Polym Chem, 2012, 54: 73.
- [11] Li W, Zhang X, Meetsma A, Hessen B. J Am Chem Soc, 2004, 126: 12246.
- [12] Guo L, Dai S, Sui X, Chen C. ACS Catal, 2016, 6:428.
- [13] Chen C L, Jordan R F. J Am Chem Soc, 2010, 132: 10254.
- [14] Chen C L, Luo S J, Jordan R F. J Am Chem Soc, 2010, 132: 5273.
- [15] Jr W C A, Rhinehart J L, Tennyson A G, Long B K. J Am Chem Soc, 2016, 138: 774.
- [16] Jr W C A, Long B K. in: ACS Macro Lett, 2016, 5: 1029.

- [17] Chen Z, Allen K E, White P S, Daugulis O, Brookhart M. *Organometallics*, 2016, 35:1756.
- [18] Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. *J Am Chem Soc*, 2000, 120: 4049.
- [19] Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, Maddox P J, Mctavish S J, Solan G A, White A J P, Williams D J. *Chem Commun*, 1998, 7: 849.
- [20] Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 7: 849.
- [21] Gibson V C, Redshaw C, Solan G A. *Chem Rev* 2007, 107: 1745.
- [22] Bianchini C, Giambastiani G, Rios I G, Mantovani G, Meli A, Segarra A M. *Coord Chem Rev*, 2006, 250: 1391.
- [23] Guo L, Dai S, Sui X, Chen C. *ACS Catal*, 2016, 6: 428.
- [24] Flisak Z, Sun W H. *ACS Catal*, 2015, 5: 4713.
- [25] Xiao T, Zhang W, Lai J, Sun W H. *C R Chim*, 2011, 14: 851.
- [26] Zhang W, Sun W H, Redshaw C. *Dalton Trans*, 2013, 42: 8988.
- [27] Gibson V C, Solan G A. in: M. Bullock (Ed.), *Catalysis without Precious Metals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, 111.
- [28] Gibson V C, Solan G A. *Top. Organomet Chem*, 2008, 26: 107.
- [29] Wang S, Sun W H. *J. Organomet Chem*, 2014, 751: 717.
- [30] Bianchini C, Giambastiani G, Luconi L, Meli A. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 431.
- [31] Gao R, Sun W H, Redshaw C. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 1172.
- [32] Killian C M, Johnson L K, Brookhart M. *Organometallics*, 1997, 16: 200.
- [33] Sveda A S, Brookhart M. *Organometallics*, 1999, 18: 54.
- [34] Moeti L P, Darkwa J, Afr S. *J. Chem*, 2016, 69: 236.
- [35] Speiser F, Braunstein P, Saussine L. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 784.
- [36] Speiser F, Braunstein P, Saussine L, Welter R. *Inorg Chem*, 2004, 43: 1649.
- [37] Speiser F, Braunstein P, Saussine L, Welter R. *Organometallics*, 2004, 23: 2633.
- [38] Speiser F, Braunstein P. *Organometallics*, 2004, 23: 2633.
- [39] Zhang S, Pattacini R, Jie S, Braunstein P. *Dalton Trans*, 2012, 41: 379.
- [40] Kermagoret A, Braunstein P. *Dalton Trans*, 2008, 6: 822.
- [41] Kermagoret A, Tomicki F, Braunstein P. *Dalton Trans*, 2008, 252: 2945.
- [42] Chavez P, Rios I G, Kermagoret A, Pattacini R, Meli A, Bianchini C, Giambastiani G, Braunstein P. *Organometallics*, 2009, 28: 1776.
- [43] Hamada A, Braunstein P. *Inorg Chem*, 2009, 48: 1624.
- [44] Boudier A, Breuil P A R, Magna L, Olivier-bourbigou H, Braunstein P. *J Organomet Chem*, 2012, 718: 31.
- [45] Ghisolfi A, Fliedel C, Rosa V, Monakhov K Y. *Organometallics*, 2014, 33: 2523.
- [46] Taquet J P, Siri O, Braunstein P, Welter R. *Inorg Chem*, 2006, 45: 4668.
- [47] Schweinfurth D, Su C Y, Wei S C, Braunstein P, Sarkar B. *Dalton Trans*, 2012, 41: 12984.
- [48] Hameury S, De F P, Breuil P A, Olivierbourbigou H, Braunstein P. *Inorg Chem*, 2014, 53: 5189.
- [49] Gates D P, Svejda S A, Killian C M, Johnson L K, P S W, Brookhart M. *Macromolecules*, 2000, 33:2320.
- [50] Liu F S, Guo L H, Zai S B, Song K M, Wu Q. *Macromolecules*, 2009, 42: 7789.
- [51] Liu J, Chen D, Wu H, Xiao Z, Gao H, Zhu F, Wu Q. *Macromolecules*, 2014, 47: 3325.
- [52] Li L, Jeon M, Kim S Y. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, 303: 110.
- [53] Song K, Yang W, Li B, Liu Q. *Dalton Trans*, 2013, 42: 9166.
- [54] Wegner M M, Ott A K, Rieger B. *Macromolecules*, 2010, 43: 3624.
- [55] Camacho D H, Salo E V, Ziller J W, Zhibin Guan. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1821.
- [56] Popeney C S, Rheingold A L, Guan Z. *Organometallics*, 2009, 28: 4452.
- [57] Camacho D H, Salo E V, Zhibin Guan A, Ziller J W. *Organometallics*, 2005, 24: 4933.
- [58] Leung D H, Ziller J W, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7538.
- [59] Jia D, Zhang W, Liu L, Redshaw C, Sun W H. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2737.
- [60] Liu Q, Zhang W, Jia D, Hao X, Redshaw C, Sun W H. *Appl Catal A*, 2014, 475: 195.
- [61] Gao M, Du S, Ban Q, Xing Q, Sun W H. *J Organomet Chem.*, 2015, 798: 401.
- [62] Rhinehart J L, Mitchell N E, Long B K. *Acs Catal*, 2014, 4: 2501.
- [63] Liu H, Zhao W, Hao X, Redshaw C, Huang W, Sun W H. *Organometallics*, 2011, 30: 2418.
- [64] Kong S, Guo C Y, Yang W, Wang L, Sun W H, Glaser R. *J Organomet Chem*, 2013, 725: 37.

- [65] Fan L, Du S, Guo C Y, Hao X, Sun W H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2015, 53: 1369.
- [66] Mahmood Q, Zeng Y, Wang X, Sun Y, Sun W H. *Dalton Trans*, 2017, 46: 6934.
- [67] Liu H, Zhao W, Hao X, Redshaw C, Huang W, Sun W H. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 415.
- [68] Fan L, Yue E, Du S, Guo C Y, Hao X, Sun W H. *Rsc Adv*, 2015, 5: 93274.
- [69] Wang X, Fan L, Guo C Y, Sun W H. *Polym Chem*, 2017, 8: 2785.
- [70] Wen C Y, Yuan S F, Shi Q, Yue E, Liu D, Sun W H. *Organometallics*, 2014, 33: 7223.
- [71] Kong S, Song K, Liang T, Guo C Y, Sun W H. *Redshaw C. Dalton Trans*, 2013, 42: 9176.
- [72] Du S, Kong S, Shi Q, Mao J, Guo C, Yi J, Liang T, Sun W H. *Organometallics*, 2015, 34: 582.
- [73] Guan Z, Cotts P M, Mccord E F, Mclain S J. *Science*, 1999, 283: 2059.
- [74] Mahmood Q, Zeng Y, Yue E, Solan G A, Liang T, Sun W H. *Polym Chem*, 2017, 8: 6416.
- [75] Wu R, Wang Y, Zhang R, Guo C Y, Flisak Z, Sun Y, Sun W H. *Polymer*, 2018, 153: 574.
- [76] Du S, Xing Q, Flisak Z, Yue E, Sun Y, Sun W H. *Dalton Trans*, 2015, 44: 12282.
- [77] Wang X, Fan L, Yuan Y, Du S, Sun Y, Solan G A, Guo C Y, Sun W H. *Dalton Trans*, 2016, 45: 18313.
- [78] Wu R K, Wang Y F, Guo L W, Guo C Y, Liang T L, Sun W H. *J Poly Sci A*: 2019, 57: 130.
- [79] Huang C B, Zakharov V A, Semikolenova N V, Matsko M A, Mahmood Q, Talsi E P, Sun W H. *J Catal*, 2019, 372: 103.
- [80] Zhang R D, Wang Z, Ma Y P, Solan G A, Sun Y, Sun W H. *Dalton Trans*, 2019, 48: 1878.
- [81] Zhang Q Y, Zhang R D, Ma Y P, Solan, G A, Liang T L, Sun W H. *Applied Catalysis A, General*, 2019, 573: 73.
- [82] Wang Y, Vignesh A, Qu M, Wang Z, Sun Y, Sun W H. *Eur Polym J*, 2019, 117, 254~271.
- [83] Yuan S F, Yue E, Wen C, Sun W H. *RSC Adv*, 2016, 6: 7431.
- [84] Zada M, Guo L, Zhang R, Zhang W, Ma Y, Solan G A, Sun Y, Sun W H. *Appl Organomet Chem*, 2019, 33, e4749.
- [85] Yuan S F, Duan T, Zhang R D, Solan G A, Ma Y P, Liang T L, Sun W H. *Appl Organomet Chem*, 2019, 33, e4785.
- [86] Chen Y, Du S, Huang C, Solan G A, Hao X, Sun W H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2017, 55: 1971.
- [87] Rishina L A, Kissin Y V, Lalayan S S, Gagieva S C, Kurmaev D A, Tuskaev V A, Bulychiev B M. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, 423: 495.
- [88] Guo L, Dai S, Chen C. *Polymer*, 2016, 8: 37.
- [89] Zou W, Chen C. *Organometallics*, 2016, 35: 1794.
- [90] Long B K, Eagan J M, Mulzer M, Coates G W, *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7106.
- [91] Li Z G, liang G, Gao H, Wu Q. *Macromolecules*, 2017, 50: 2675.
- [92] Sun W H, Song S, Li B, Redshaw C, Hao X, Li Y S, Wang F. *Dalton Trans*, 2012, 41: 11909.
- [93] Suo H, Zhao T, Wang Y, Ban Q, Sun W H. *Molecules*, 2017, 22: 630.
- [94] Yue E, Zhang L, Xing Q, Cao X P, Hao X, Redshaw C, Sun W H. *Dalton Trans*, 2014, 43: 423.
- [95] Yue E, Xing Q, Zhang L, Shi Q, Cao X P, Wang L, Redshaw C, Sun W H. *Dalton Trans*, 2014, 43: 3339.
- [96] Dai S, Sui X, Chen C. *Chem Commun*, 2016, 52: 9113.
- [97] Antonov A A, Semikolenova N V, Talsi E P, Matsko M A, Zakharov V A, Bryliakov K P. *J Organomet Chem*, 2016, 822: 241.
- [98] Kumar K, Godeto T, Darkwa J. *J Organomet Chem*, 2016, 818: 137.
- [99] Obuah C, Lochee Y, Jordaan J H L, Otto D P, Nyokong T, Darkwa J. *Polyhedron*, 2015, 90: 154.
- [100] Song S, Xiao T, Liang T, Wang F, Redshaw C, Sun W H. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 69.
- [101] Song S, Li Y, Redshaw C. Wang F, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2011, 696: 3772.
- [102] Hao P, Zhang S, Sun W H, Qisong Shi, Sherrif Adewuyi, Xiaoming Lu A, Li P. *Organometallics*, 2007, 26: 2439.
- [103] Gao R, Xiao L, Hao X, Sun W H, Wang F. *Dalton Trans*, 2008, 41: 5645.
- [104] Figueira C A, Lopes P S, Gomes C S B, Gomes J C S, Lemos F, Gomes P T. *Dalton Trans*, 2018, 47: 15857.
- [105] Yu J, Hu X, Zeng Y, Zhang L, Ni C, Hao X, Sun W H. *New J Chem*, 2011, 35: 178.
- [106] Hou X, Liang T, Sun W H, Redshaw C, Chen X. *J Organomet Chem*, 2012, 709: 98.
- [107] Huang C, Zeng Y, Flisak Z, Zhao Z, Liang T, Sun W H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2017, 55: 2071.
- [108] Chai W, Yu J, Wang L, Hu X, Redshaw C, Sun W H. *Inorg Chim Acta*, 2012, 385: 21.
- [109] Zhang L, Yue E, Liu B, Serp P, Redshaw C, Sun W H, Durand J. *Catal Commun*, 2014, 43: 227.
- [110] Sun Z, Yue E, Oleynik I I, Oleynik K Li, Liang T, Wang Z, Sun W H. *Inorg Chem Front*, 2015, 2: 223.
- [111] Guo J J, Zhang W J, Mahmood Q, Zhang R D, Sun Y, Sun W H. *J Poly Sci A*: 2018, 56: 1269.
- [112] Guo L W, Zhu D Z, Zhang W J, Zada M, Solan G A, Hao X, Sun W H. *Eur Polym J*, 2018, 107: 315.
- [113] Yu J, Zeng Y, Huang W, Hao X, Sun W H. *Dalton Trans*, 2011, 40: 8436.

- [114] Hou X, Cai Z, Chen X, Wang L, Redshaw C, Sun W H. Dalton Trans, 2012, 41:1617.
- [115] Yue E, Zeng Y, Zhang W, Huang F, Cao X P, Liang T, Sun, W H. Inorg Chim Acta, 2016, 442: 178.
- [116] Zeng Y, Mahmood Q, Hao X, Sun W H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2017, 55: 1910.
- [117] Wang S, Du S, Zhang W, Asuha S, Sun WH. Chem Open, 2015, 4: 328.
- [118] Zeng Y, Mahmood Q, Hao X, Sun W H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2017, 55: 1910.
- [119] Wang S, Zhang W, Du S, Asuha S, Flisak Z, Sun W H. J Organomet Chem, 2015, 798: 408.
- [120] Guo L, Zhu D, Zhang W, Zada M, Solan G A, Hao X, Sun W H. Eur Polym J, 2018, 107: 315.
- [121] Huang F, Sun Z, Du S, Yue E, Ba J, Hu X, Liang T, Galland G B, Sun W H. Dalton Trans, 2015, 44: 14281.
- [122] Sun Z, Huang F, Zhang W, Sun W H. RSC Adv, 2015, 5:77913.
- [123] Zhang R, Wang Z, Flisak Z, Hao X, Liu Q, Sun W H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2017, 55:2601.
- [124] Huang C, Zhang Y, Liang T, Zhao Z, Sun W H. New J Chem, 2016, 40:9329.
- [125] Zhang Y, Huang C, Wang X, Hu X, Solan G A, Sun Y, Sun W H. Polym Chem, 2017, 8: 995.
- [126] Chen Y, Hao P, Zuo W, Gao K, Sun W H. J Organomet Chem, 2008, 693: 1829.
- [127] Gao R, Zhang M, Liang T, Wang F, Sun W H. Organometallics, 2008, 27: 5641.
- [128] Xiao L, Min Z, Rong G, Cao X, Sun W H. Aust J Chem, 2010, 63: 109.
- [129] Chen X, Zhang L, Hao X, Liu H, Sun W H. Inorg Chim Acta, 2011, 37: 156.
- [130] Lai J, Hou X, Liu Y, Redshaw C, Sun W H. J Organomet Chem, 2012, 702: 52.
- [131] Pinheiro A C, Roisnel T, Kirillov E, Carpentier J F, Casagrande O L. Dalton Trans, 2015, 44: 16073.
- [132] Nyamato G S, Ojwach S O, Akerman M P. Dalton Trans, 2016, 45: 3407.

Recent Progress of Ethylene Polymerization on Coordinated Nickel Catalysts

YUAN Shi-Fang^{1,2*}, FAN Zhe²

(1. *Institute of Applied Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*;

2. *The School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

Abstract: Catalysts have dominated the molecular weight and polydispersity of resultant polyolefin as well as its microstructure in the polymerization process of olefin, therefore significantly affected their physical and mechanical properties. Nickel catalysts have promoted ethylene reactivity in generating either oligomer or polyethylene; it has been great attractive of observing elastomeric properties of polyethylenes obtained. Therefore extensive investigations would enhance catalytic activities of nickel complex catalysts and result better performances of catalytic systems, achieving novel elastomeric materials of polyethylenes in order to target the further pilot process. Herein the current review collects the new progress of nickel complexes in ethylene polymerization, illustrating correlations or regulations between structures of nickel complexes and their catalytic activities, thermo-stabilities and microstructures of resultant polyethylenes.

Key words: Nickel complexes; Polyethylene; Catalytic activity; Elastomeric material