

• 综述 •

膦酚中性镍催化烯烃聚合及烯烃与极性单体共聚研究进展

李江燕^{1,2}, 张健夫^{1*}, 简忠保^{2*}

(1. 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022;

2. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 烯烃与极性单体共聚制备功能化聚烯烃最为直接, 但存在诸多挑战, 是聚烯烃领域近 20 年的研究热点与难点。后过渡金属催化剂在功能化聚烯烃合成上具有优势, 已经涌现出了二亚胺、水杨醛亚胺、膦磺酸镍钯经典催化体系; 相比之下, 膦酚镍催化体系早期关注较少。然而, 近期对于膦酚镍催化体系的研究已经揭示, 膦酚镍催化体系将是一个极具基础与应用前景的体系。本文总结近 5 年膦酚镍催化剂的结构特点, 综述其在乙烯聚合、乙烯与极性单体共聚、丙烯与极性单体共聚方面的重要进展, 并总结出膦酚镍催化剂的优势, 对极性单体种类、催化剂结构设计、丙烯与极性单体立构规整共聚、聚合反应机理、功能化聚烯烃综合性能进行了展望。

关键词: 功能化聚烯烃; 膦酚; 镍催化剂; 烯烃聚合; 极性单体

Recent Advances in Phosphine-Phenolate Neutral Nickel Catalyzed Olefin Polymerization and Copolymerization with Polar Monomers

LI Jiang-yan^{1,2}, ZHANG Jian-fu^{1*}, JIAN Zhong-bao^{2*}

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Copolymerization of olefin and polar monomer to produce functionalized polyolefin is a straightforward pathway; however, challenges exist, which thus becomes a hot but difficult project in the area of olefin polymerization over two decades. Late transition metal catalysts are of advantages on preparing functionalized polyolefin, and nickel and palladium catalysts including diimine, salicylaldiminato, and phosphine-sulfonato ligands have emerged. In contrast, phosphine-phenolate nickel catalysts have attracted much less attention. However, in recent five years, phosphine-phenolate nickel catalysts have been corroborated to be a greatly promising catalyst system on fundamental and industrial studies. Herein, in this review key phosphine-phenolate nickel catalysts are summarized, and significant advances in phosphine-phenolate nickel catalyzed ethylene polymerization, copolymerization of ethylene with polar monomers, and copolymerization of propylene with polar monomers are discussed over the past five years. Advantages of phosphine-phenolate nickel catalysts are thus summarized. Moreover, perspectives on polar monomer, catalyst structure, stereoselective copolymerization of propylene and polar monomer, mechanism of polymerization reaction, and comprehensive property of functionalized polyolefin are provided.

收稿: 2022-10-10; 修回: 2022-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(22122110)

作者简介: 李江燕(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向为烯烃配位聚合

* 通讯联系人: 张健夫(1985-), 男, 副教授, 主要从事高分子界面材料。E-mail: zhangjianfu@cust.edu.cn;

简忠保(1984-), 男, 研究员, 主要从事烯烃配位聚合。E-mail: zbjian@ciac.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.001

Keywords: Functionalized polyolefin; Phosphine-phenolate ligand; Nickel catalyst; Olefin polymerization; Polar monomer

聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯)是产量最大用途最广的高分子材料。聚烯烃化学组成简单,惰性的碳-碳主链结构使其在热稳定性与耐腐蚀性等方面优势明显;但惰性的化学键也给材料带来局限性,例如印染性、黏附性、共混性差等。在不改变聚烯烃本征性能的前提条件下,引入少量的极性官能团可以改善这些性质,因此,功能化聚烯烃的合成是聚烯烃领域近二十年的研究热点与难点,对于基础研究有重要价值,对于应用研究有重要意义^[1~4]。目前制备功能化聚烯烃的方法主要包括^[5~9]:(1)烯烃与极性单体自由基共聚合:工业上已有应用,但反应条件苛刻;(2)聚烯烃后功能化法:当前应用最多,但同样存在反应条件较为苛刻且副反应多的问题;(3)易位聚合:包括开环易位聚合和非环二烯易位聚合,均用于制备不饱和功能化聚烯烃,再经过氢化才能得到相应饱和和功能化聚烯烃,但所用单体较难获得且价格昂贵;(4)烯烃与极性单体配位插入共聚合:相比于前三种制备方法,其单体来源丰富,反应条件较为温和,可以精确调控聚合物的微观结构,被认为是最直接、最经济的方式,但同时也非常具有挑战性。

烯烃与极性单体配位插入共聚合反应的实现离不开催化剂。Ziegler-Natta 催化剂的问世在整个烯烃聚合领域以及塑料领域具有里程碑式的意义,随后发展的茂金属催化剂、非茂前过渡金属催化剂在助催化剂(如甲基铝氧烷(methylaluminoxane, MAO)或硼盐)的作用下具有极高的烯烃聚合活性;但是在烯烃与极性单体共聚方面困难重重。相比之下,对极性基团具有良好耐受性的后过渡金属催化剂开始受到研究人员的关注。早期,后过渡金属催化剂(如镍催化剂)在催化烯烃聚合时容易发生 β -H 消除导致聚合物分子量偏低,最为典型的是 SHOP 型催化剂(SHOP=Shell Higher Olefin Process)。20 世纪 90 年代中期, Brookhart 课题组^[10]报道了一类具有大位阻的阳离子 α -二亚胺镍和钯配合物可在助催化剂 MAO 的作用下,形成缺电子的阳离子活性中心,具有很高的催化活性,获得高分子量聚乙烯。最重要的是,其钯配合物可以催化乙烯与丙烯酸酯共聚合^[11],由于其独特的链行走机理,能制备具有高度支化结构的酯功能化聚乙烯,并且插入的丙烯酸

酯单元位于支链末端。区别于二亚胺体系,Drent 型膦磺酸体系^[12]能得到线性聚乙烯,其中钯配合物能实现乙烯与多种多样的极性单体共聚合^[13~17],如包括丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯腈、乙烯基醚、醋酸乙烯酯、烯丙基类极性单体等,并且能够得到更为实用的线性功能化聚乙烯。然而,上述体系所使用的钯催化剂价格较为昂贵,应用较为困难;因此较为廉价的镍催化剂进入研究者的视线。水杨醛亚胺镍最先被发展,用于乙烯聚合效果极其优异,但是在烯烃与极性单体共聚方面效果较差,提升空间很大^[18~21]。能否发展一类价廉性能优的催化剂仍然是个挑战;由此,SHOP 型镍催化剂再一次走入研究者的视野。直到 2017 年,SHOP 型膦酚镍催化乙烯与丙烯酸酯类单体共聚取得重大突破;近五年膦酚镍催化剂取得了重要的进展,已经成为烯烃与极性单体共聚制备功能化聚烯烃极具基础与应用前景的一类催化剂。在 2007 年, Matt 等^[22]总结了之前 30 年 SHOP 型催化剂的研究进展,这里不做详细介绍。本综述主要介绍近五年来膦酚镍催化剂在烯烃聚合及其与极性单体共聚合方面取得的重要进展(图 1)。其中,在聚合活性上,本文定义: $10^5 \sim 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 为较高活性, $10^6 \sim 10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 为高活性, $> 10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 为超高活性。

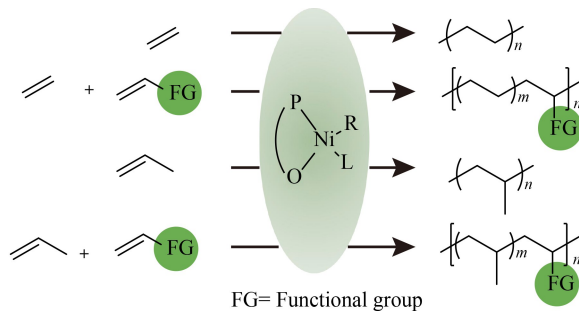


图 1 膦酚中性镍催化剂用于烯烃聚合及烯烃与极性单体共聚合

Figure 1 Phosphine-phenolate neutral nickel catalysts for olefin polymerization and copolymerization with polar monomers

1 乙烯聚合

在 20 世纪 70 年代早期,由磷氧螯合的 SHOP 催化剂已经用于制备直链 α -烯烃中。之

后, Heinicke 等发展了一系列苯基和萘基骨架的膦酚配体^[23], 通过对苯氧基邻位、对位取代基的调控^[24]或膦取代基的调控^[25]并设计合成了相应的单核镍催化剂, 但也基本是在乙烯低聚或聚合方面的应用^[26,27]。近些年来, 磷氧螯合的膦-羰基镍催化剂也被发展, 但乙烯聚合及与极性单体共聚主要得到低分子量聚合物^[28]。一个关键时间节点是 2015 年, 李悦生课题组通过在苯氧基邻位引入位阻效应和电子效应不同的取代基, 制备出单组分膦酚镍催化剂 **1a**~**1f**^[29](图 2)。在不添加额外的助催化剂情况下, 相比于没有位阻的 **1a**, 苯氧基邻位叔丁基(**1b**)或苯基(**1c**)的引入使该体系对乙烯的聚合活性有了很大提高($4 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ versus $1.3 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。其中, 催化剂 **1f** 的活性最高, 达到了 $1.1 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 但是得到的线性聚乙烯分子量仍然不到 1.0×10^4 (表 1)。2018 年, 由于在之前的研究中, 再增大苯氧基邻位取代基的位阻对聚合活性的影响并不显著, 因此该课题组将研究方向转向膦取代基的位阻效应对乙烯聚合催化性能的影响, 设计并合成了一系列具有不同轴向位阻的膦酚镍催化剂 **2a**~**2d**^[30](图 2)。膦取代基的位阻效应能显著地调整镍中心周围的位阻, 并在 30 °C 聚合条件下得到分子量高达 $6.53 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的线性聚乙烯, 使得膦酚镍催化体系在聚合物分子量上有了很大的突破。另外, 在 90 °C 高温聚合时仍保持着高聚合活性($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 表明该催化体系的耐热性较好。在催化剂 **2b** 的基础上, 该课题组还探究了苯氧基邻位取代基或膦取代基上的电子效应对膦酚镍催化剂 **3a**~**3h**(图 2)在乙烯聚合中的影响^[31]。结果表明, 含有吸电子基团(—F, —CF₃ 和

—C₆F₅)的催化剂(**3b**, **3d** 和 **3g**)比对应的催化剂 **3a**, **3c** 和 **3f** 具有更高的乙烯聚合活性; 此外随着位阻效应的增加, 聚合乙烯的活性也有明显的提高。值得一提的是, 邻位叔丁基取代的催化剂 **3e** 具有最高的催化活性, 可以达到 $2.4 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。除此之外, 催化剂的热稳定性提高, 在 60 °C 仍然保持高活性的乙烯聚合, 并能得到高分子量的线性聚乙烯($4.89 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

除了苯基骨架的膦酚配体之外, 该课题组在 2021 年设计了以萘基为骨架的一系列膦酚镍催化剂 **4a**~**4d**^[32](图 2)。由于萘的近取代距离短于苯的邻位取代距离, 因此相同取代基在萘 8 号位上比在苯氧基邻位对金属中心影响更大, 因此催化乙烯聚合活性更高, 前者约为后者的 5.7 倍。与苯基为骨架的膦酚镍催化剂相似的是, 萘基为骨架的膦酚镍催化剂 8 号上位阻再增加(如 **4c** 和 **4d**)对催化活性的影响并不显著。其中 **4b** 的活性最高, 达 $3.0 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

除了上述对配体上取代基的空间效应及电子效应的研究, 简忠保课题组还研究了催化剂 **5a**~**5e**(图 3a)上不同的 Ni—C 基团对乙烯聚合的影响^[33]。利用五种不同的 Ni—C 基团(“NiMe”, “NiPh”, “Ni(allyl)”, “Ni(COD)”和“Ni(acac)/AlEt₂Cl”)制备出相应的含有大位阻膦取代基的膦酚镍催化剂 **5a**~**5e**。在低温(30 °C)聚合条件下, 聚合活性呈现 **5a**>**5a'**>**5b**>**5c**=**5d**=**5e** 的趋势; 在高温(50~90 °C)条件下, 聚合活性呈现 **5b**>**5a'**>**5a**>**5d**>**5e**>**5c** 的趋势。从聚合活性的显著差异可以揭示, Ni—C 基团对催化剂的聚合性能同样有重要影响; 究其原因, 一方面来自 Ni—C 基团不同的螯合能力, 另一方面 Ni—C 基团具有

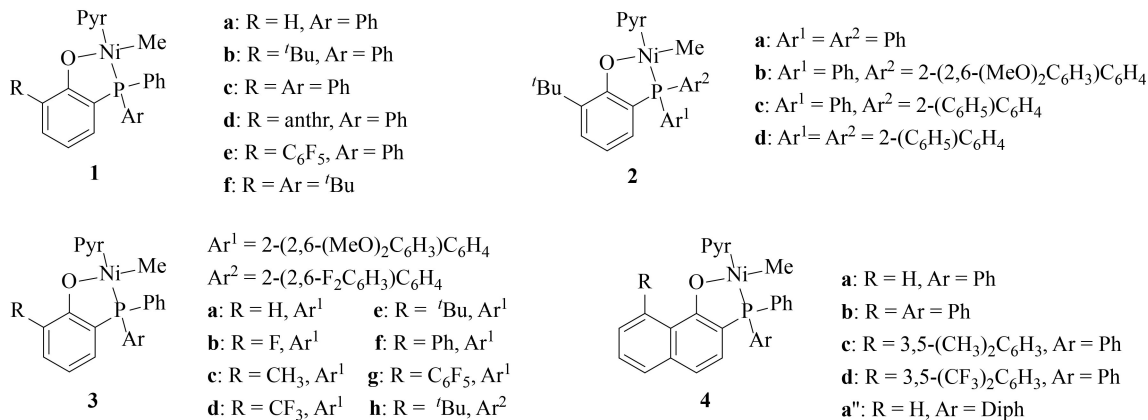


图 2 不同位阻效应和电子效应的膦酚镍催化剂

Figure 2 Phosphine-phenolate nickel catalysts with different steric and electronic effects

表 1 乙烯聚合结果^a
Table 1 Results for ethylene polymerization ^a

Cat. (μmol)	<i>p</i> (MPa)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (min)	Act. ^b (10 ⁶)	<i>M</i> _n (10 ³)	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	Ref.
1f (10)	1	70	20	10.9	1.9	2.2	[29]
2a (5)	1	70	20	0.2	5.6	2.0	[30]
2b (5)	1	30	20	2.9	480	1.4	[30]
2b (5)	1	70	20	11.1	146	1.5	[30]
3c (5)	1	80	20	7.7	30.4	3.9	[31]
3d (5)	1	80	20	14.5	9.3	3.9	[31]
3e (5)	1	80	20	24.1	18.1	2.4	[31]
4b (5)	1	70	20	29.7	2.0	3.0	[32]
5b (3.5) ^c	0.8	30	15	0.5	211.4	1.8	[33]
6c -Li (0.1) ^d	3.1	30	60	35.0	40	1.3	[34]
7c (5) ^e	4	30	60	1.6	1428	1.1	[38]
7e (5) ^f	4	50	60	1.8	101	2.2	[39]
8b' -MgO (0.1) ^g	3	80	10	109.2	3265	2.7	[40]
8b' -MgO (0.1) ^g	3	150	10	57.0	1791	3.9	[40]

^a 条件: 甲苯(100 mL); ^b 活性单位为 g·mol⁻¹·h⁻¹; ^c 甲苯/二氯甲烷(98 mL/2 mL); ^d LiBAR₄^F (0.2 μmol), Ni(COD)₂ (0.8 μmol); ^e 正己烷/甲苯/水(4 mL/1 mL/100 mL); ^f 水(100 mL); ^g 正庚烷(5 mL)。

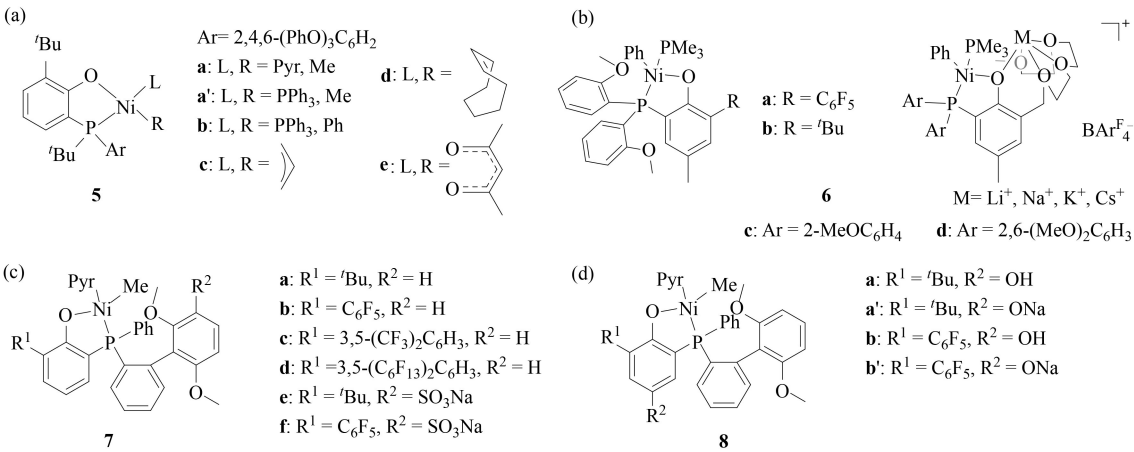


图 3 (a)不同引发基团的膦酚镍催化剂;(b)次级金属阳离子调控的膦酚镍催化剂;(c)用于水相乙烯聚合的膦酚镍催化剂;(d)负载型膦酚镍催化剂
Figure 3 (a) Phosphine-phenolate nickel catalysts with different initiating groups; (b) Phosphine-phenolate nickel catalysts with secondary metal cations; (c) Phosphine-phenolate nickel catalysts for aqueous ethylene polymerization; (d) Supported phosphine-phenolate nickel catalysts

差异的稳定性。其中,Ni—C 基团为“NiMe”和“NiPh”的催化剂 **5a**、**5a'** 和 **5b** 相比于其他三种催化剂,不论在低温还是高温聚合条件下都更具有聚合优势。

Do 课题组在苯氧基邻位使用聚乙二醇(PEG)基团,引入第二个金属离子,研究了该次级金属阳离子调控的膦酚镍催化剂 **6a**~**6c** (图 3b)

对催化性能的调控作用^[34]。在次级碱金属的作用下,能够增加金属镍中心的空间位阻,因此引入碱金属的膦酚镍催化剂 **6c** 的聚合活性均高于单一的膦酚镍催化剂 **6a** 和 **6b**;且催化活性与金属离子的吸电子能力相关,吸电子能力越强的金属离子,其对应催化剂的乙烯聚合活性越高。其中,在 30 °C 的聚合条件下,**6c**-Li 的活性最高(3.5×10⁷

$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 是相同条件下 **6a** 催化活性的 23 倍。Parasuk 等通过密度泛函理论计算 (density functional theory, DFT) 分析杂双金属催化剂在乙烯聚合的机理, 得到与实验一致的结果^[35]。Do 课题组还利用膦酚镍配合物的阳离子交换平衡 (催化剂 **6d-M**) 来控制聚合行为^[36], 在极性溶剂 (如甲苯/乙醚 (98/2)) 中这种调控作用更为显著, 具体体现在: 在膦酚镍配合物 **6d** 中同时加入 $\text{LiBAR}_4^{\text{F}}$ 和 $\text{CsBAR}_4^{\text{F}}$ (总摩尔数为镍配合物的 5 倍), 通过调节金属盐的比例 ($\text{Li}^+ : \text{Cs}^+ = 1 : 0, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3, 0 : 1$), 均可以得到不同分子量的单分散聚乙烯, 且除了 $\text{Li}^+ : \text{Cs}^+ = 1 : 3$ 的条件下, 随着 Li^+ 含量的减少, 聚合物分子量增加。相比于复杂的外界调控手段 (如光、热), 仅通过简单地调节金属盐的比例, 就能对聚合物分子量进行有效调控。

相比于有机介质, 水作为一种环境友好型溶剂符合环保发展的需求, 此前 SHOP 型催化剂已被用于水相聚合^[37], 2021 年, Mecking 课题组利用一系列含大位阻膦取代基的膦酚镍催化剂 **7a**~**7d**^[38] 进行水相微乳液乙烯聚合 (图 3c)。该催化剂不仅在水中能够稳定进行乙烯活性聚合 ($M_w/M_n = 1.1$), 并且成功制备了超高分子量聚乙烯产品 ($M_n > 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。相比于二亚胺以及水杨醛亚胺催化体系较为普遍的乙烯活性聚合现象, 磷氧型催化体系很难实现活性聚合, 这是第一例突破。随后该课题组在催化剂上引入亲水性磺酸钠基团 ($-\text{SO}_3\text{Na}$), 得到相应的水溶性膦酚镍催化剂 **7e**~**7f**^[39], 同样实现了乙烯在水中高活性聚合 ($1.76 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 制备出高分子量 ($4 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的聚乙烯。

最近, 陈昶乐课题组报道了一系列负载在不同固体载体 (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO) 上的膦酚镍催化剂 **8a** 和 **8b**^[40], 负载化的异相催化剂极大地提高了催化剂在乙烯聚合中的活性、稳定

性, 同时提高了聚合物的分子量 (图 3d)。其中, 负载在 MgO 上的催化剂 **8b'**- MgO 表现出最佳的催化性能, 在 3 MPa, 80 °C 的聚合条件下, 具有超高的聚合活性 ($1.09 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 同时获得了超高分子量聚乙烯 ($> 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。最重要的是, **8b'**- MgO 催化剂实现了在高温 (150 °C) 聚合条件下, 仍然具有高活性 ($5.7 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 并且获得了超高分子量聚乙烯 ($1.79 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 极大地扩展了膦酚镍催化体系的使用范围。异相负载型膦酚镍催化体系无疑是一个巨大的进展。

膦酚镍催化体系在无需助催化剂的条件下, 可以实现乙烯的极高活性聚合, 可以实现水相聚合, 可以实现活性聚合, 可以制备超高分子量线性聚乙烯。作为一类新兴的催化剂。随着研究的深入, 将与经典的后过渡金属催化体系 (二亚胺体系、水杨醛亚胺体系和膦磺酸体系) 一样, 未来发展空间巨大。

2 乙烯与极性单体共聚

早期, Heinicke 等发展了一系列膦酚镍催化剂, 主要用于乙烯齐聚, 并未在乙烯与极性单体共聚方面进行研究。2017 年, Shimizu 课题组发展了一系列含烷氧基或芳氧基取代芳基的膦酚配体, 通过与 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 原位生成膦酚镍催化剂 **9a**~**9h**^[41] (图 4)。这些催化剂无需在助催化剂的作用下就可以成功实现乙烯与丙烯酸酯类极性单体 (丙烯酸甲酯 MA、丙烯酸乙酯 EA、丙烯酸正丁酯 BA、丙烯酸叔丁酯 tBA) 共聚 (图 5 和表 2)。结果表明, 膦取代基的位阻对聚合活性和聚合物分子量有很大影响, 当乙烯与 BA 共聚时, 随着苯氧基数量的增加, 聚合活性 ($3.9 \times 10^5 \sim 3.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 和聚合物分子量 ($1.9 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 也随之增加, 但是 BA 的插入率随之降低 ($1.1 \text{ mol}\% \sim 0.3 \text{ mol}\%$)。所得的共聚物呈

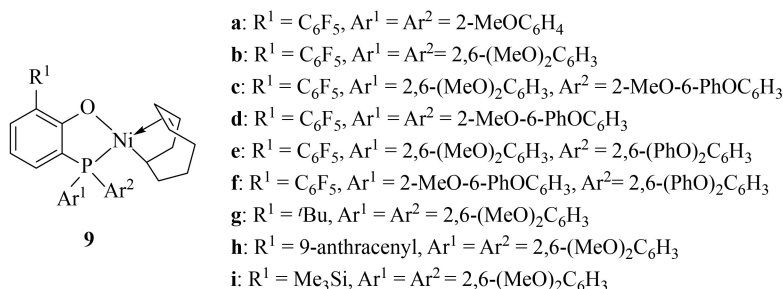
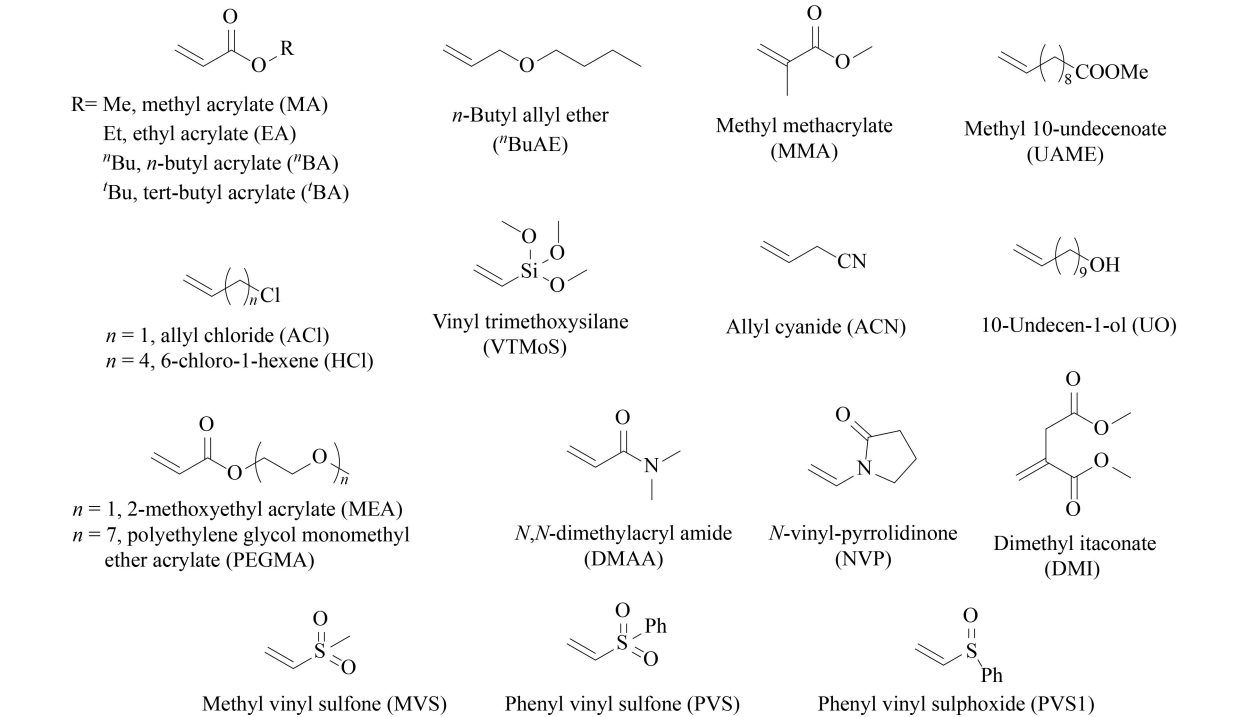


图 4 含烷氧基或芳氧基取代芳基的膦酚镍催化剂

Figure 4 Phosphine-phenolate nickel catalysts bearing aryl moieties with alkoxy or aryloxy substituents



现出高度线性结构;并且与膦磺酸钯催化剂相似的是,极性单体也通过 2,1-的方式插入到聚乙烯主链上。这是第一次让研究者认识到膦酚型镍催化剂作为一个“古老”的后过渡金属催化剂,在烯烃与极性单体共聚方面大有可为。

同一时期,李悦生课题组也取得突破,他们发展的一系列同于乙烯聚合的膦酚镍催化剂也实现了乙烯与丙烯酸酯类极性单体的共聚合^[30]。实验结果表明,在相对于镍中心的轴向位置引入一个体积较大的基团,在共聚合活性与共聚物分子量方面都得到提升。此外,利用 **2c** 研究了乙烯与 MA 共聚过程中温度、压力及单体浓度的影响。随着温度从 30 °C 升高到 90 °C,聚合活性($5.4 \times 10^4 \sim 2.7 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)有所降低,相应共聚物的分子量($1.1 \times 10^5 \sim 6.7 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)降低得更明显,但 MA 的插入率逐渐从 1.4 mol% 增长到 4.8 mol%。共聚压力的变化对这 3 个参数的影响更为明显。2 MPa 条件下聚合活性相比于 0.5 MPa 时提高了一个数量级,MA 的插入率随着压力的增加而减少,0.5 MPa 时插入率最高(7.4 mol%)。在苯氧基邻位引入大位阻基团在位阻效应方面也得到类似结果,此外苯氧基邻位的电子效应对乙烯与 MA 共聚方面也有显著效果^[31]。结果表明,含有吸电子基团的催化剂(例如 **3g**)比 **3f** 在共聚时具有更高的活性($13.2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ versus $4 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$),并能得到更高分子量的共聚物($15.4 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ versus $5.7 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),但共聚物的插入率会有所降低(0.7 mol% versus 1.5 mol%)。催化剂 **3g** 还首次实现乙烯与水溶性单体 2-甲氧基乙基丙烯酸酯(MEA)共聚,插入率达到 3.0 mol%。

乙烯基砜/亚砜是一类难以聚合的单体,李悦生课题组利用催化剂 **2c** 实现了苯基乙烯基砜(PVS)与乙烯的共聚合,活性可达 $2.3 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,得到高分子量($7.85 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)的线性功能化聚乙烯^[42]。相比于经典的 α -二亚胺钯催化剂没有共聚活性;经典的膦磺酸钯催化剂得到低分子量($< 8.5 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)的共聚物,膦酚镍催化体系在乙烯与乙烯基砜/亚砜共聚时表现出显著的优势,同时拓展了共聚单体的使用范围。

令人惊讶的是,催化剂 **4a** 和 **4b** 除了催化乙烯与 MA 共聚,还首次实现了乙烯与 1,1-二取代的衣康酸二甲酯(DMI)的配位插入共聚合,并且

得到末端双功能化基团的线性聚乙烯^[32]。最近,李悦生课题组还对羧基骨架的膦酚镍催化剂 **4a**~**4b** 进行了不同极性单体的反应性研究^[43]。结果表明具有吸电子基团的丙烯酸酯类极性单体的反应性要高于具有给电子基团的非丙烯酸酯类单体,反应性从大到小依次为:MA>'BA>N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)>甲基丙烯酸甲酯(MMA)>乙烯基三甲氧基硅烷(VTMOs)>N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)。并且通过核磁研究表明,丙烯酸酯类极性单体倾向于 2,1-插入到聚合物主链上,而非丙烯酸酯类极性单体更倾向于 1,2-插入。

简忠保课题组对不同引发基团的膦酚镍催化剂(**5a** 和 **5b**)同样进行了乙烯与非丙烯酸酯类极性单体共聚合的研究^[33]。其中与 6-氯-1-己烯的共聚效果最佳,其聚合活性达到 $4.3 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,共聚物的分子量达到 $2.3 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。单体浓度的增加能有效影响极性单体的插入率;当 6-氯-1-己烯的浓度从 0.2 mol/L 增加到 1.0 mol/L,聚合活性和共聚物分子量有轻微降低,插入率从 0.24 mol% 增加到 1.28 mol%。但是,实验数据表明两种不同引发基团的催化剂在催化乙烯与极性单体共聚方面差异并不明显。不论在共聚活性、共聚物分子量或者极性单体插入率上都没有明显差距,这与乙烯均聚结果不一致。

Agapie 课题组最近报道的 2,6-二甲氧基双取代的苯基大位阻膦酚镍催化剂 **10a**^[44,45] 实现了乙烯与'BA 高活性共聚合(图 6),并在 100 °C 下获得了目前为止最高的'BA 插入率(12 mol%)。催化剂在苯氧基邻位采用旋转的膦取代基(**10a**)与采用刚性的芳基衍生物(**10b**)在乙烯与'BA 的共聚上均表现出较高的聚合活性($10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$),但在相同条件下共聚物分子量前者是后者的 5 倍,'BA 的插入率前者是后者的 2.9 倍。结果表明,催化剂的结构调控在未来仍然值得期待。

进一步地,该课题组对'BA 的插入机理进行了深入研究。将过量'BA 与镍催化剂混合,通过³¹P-NMR 和¹H-NMR 的核磁谱图判断新配合物的生成,进一步通过单晶结构证明'BA 是 2,1-插入;通过核磁监测乙烯与'BA 共聚合时的动力学行为,实验结果表明在该催化体系下乙烯与'BA 共聚合的速控步是'BA 插入后下一个单体的插入。

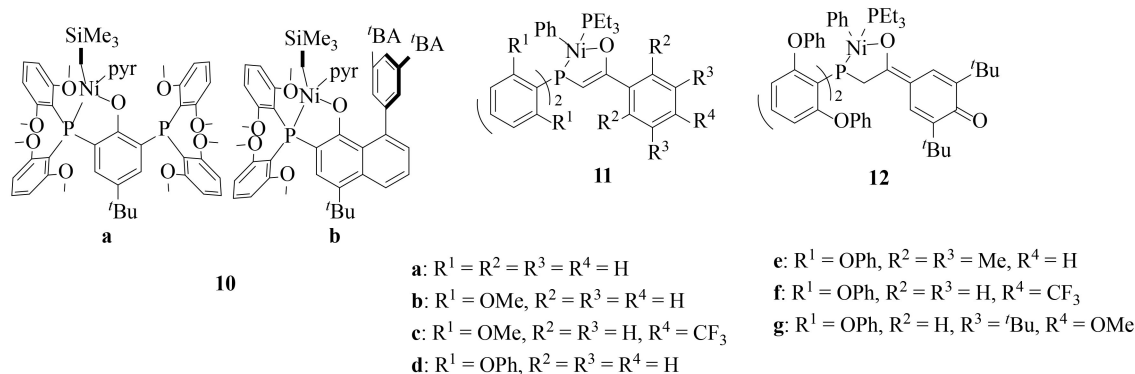


图 6 用于乙烯与极性单体共聚的膦酚镍催化剂

Figure 6 Phosphine-phenolate nickel catalysts for copolymerization of ethylene with polar monomers

通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算,研究了乙烯与 $'BA$ 共聚反应的能垒和反应机理,2,1-插入($30.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)的能垒低于1,2-插入($41.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)的能垒,再次证明 $'BA$ 以2,1-插入的方式连接到聚合物链上。由于第一次乙烯插入的能垒比第一次 $'BA$ 插入的能垒低($16.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ versus $19.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$),且乙烯的相对浓度比 $'BA$ 高,实际共聚中乙烯插入到最终产物的浓度远高于 $'BA$,因此乙烯插入到聚合物链比 $'BA$ 插入快。综上所述,乙烯与 $'BA$ 共聚合时,聚合活性与共聚物分子量相比于乙烯均聚会降低。

最近,该课题组在催化剂结构调控方面又有了一大突破:利用膦取代基邻位不同位阻的基团($-OMe$ 、 $-OPh$)来增加 SHOP 型催化剂镍活性中心的轴向位阻(图 6, 催化剂 **11a**~**11g**, **12**),从而使这类用于乙烯齐聚的催化剂向高活性、热稳定、实现乙烯与极性单体共聚的催化剂转变^[46]。在 110°C 的共聚条件下,催化剂 **11d** 实现了乙烯与 $'BA$ 的共聚活性高达 $7.7 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 共聚物分子量 $9.5 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $'BA$ 的插入率为 $0.4 \text{ mol}\%$ 。由此表明催化剂结构调控在提升催化剂性能方面占据重要的地位。

陈昶乐课题组设计的负载型膦酚镍催化剂同样进行了乙烯与极性单体共聚合的研究^[40]。与 MA 共聚时,插入率随着载体碱性的增加而增加,其中 **8b'**-MgO 得到的共聚物插入率最高,为 $2.9 \text{ mol}\%$ 。**8a'**-MgO 在高温(140°C)高压(0.8 MPa)条件下仍然表现出惊人的共聚活性($2.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$),同时得到高分子量共聚物($3.2 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),并保持较高的 $'BA$ 插入率($6.6 \text{ mol}\%$)。相比于短链的氯丙烯,长链的极性

单体(6-氯-1-己烯)与乙烯共聚的活性提升了 79 倍,这应该是源于长链的极性单体中极性基团远离金属活性中心,对金属的毒化作用不明显。从共聚结果表明,该负载型催化剂使得膦酚镍催化剂实现了在更高温条件下进行乙烯与极性单体的共聚合,是一个重大的进展。

膦酚镍催化剂在乙烯与极性单体共聚方面主要集中在与丙烯酸酯类极性单体的研究上,引入位阻效应和电子效应不同的苯氧基邻位取代基、膦取代基对共聚性能进行调控,促使该体系在聚合活性及共聚物分子量没有明显降低的情况下有效提高极性单体的插入率,另外还可以通过共聚单体浓度的选择对极性单体的插入率进行调控。此外,共聚条件也在不断优化,从最初共聚研究集中在低于 70°C 条件下进行,发展到目前膦酚镍催化剂实现了在 140°C 的高温下仍可以保持高的聚合活性、共聚物分子量和极性单体插入率。

3 丙烯与极性单体共聚

茂金属催化体系常用于丙烯聚合^[47],但与极性单体共聚困难。在后过渡金属催化体系中,催化丙烯与极性单体共聚合主要集中在钯催化体系^[48~51],2018 年, Nozaki 课题组报道的镍催化体系成功实现了丙烯聚合及其与极性单体共聚合,该体系为膦酚镍催化剂 **13a**~**13f**^[52](图 7)。结果表明,苯氧基邻位取代基和膦上取代基上的位阻效应对丙烯聚合的规整度有很大影响,例如膦上引入薄荷基的催化剂 **13c**,相比于常规的苯基取代基,其能够显著增加聚丙烯的等规度($[mm] = 68\%$),能与膦磺酸钯体系达到的等规度相当。催化剂 **13e** 催化丙烯与极性单体(3-丁烯-1-醇、3-丁烯-1-乙酸酯和叔丁基烯丙基氨基甲酸酯)共聚,成

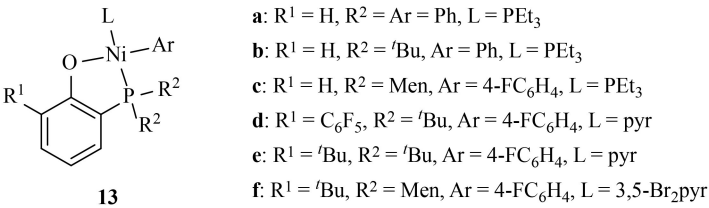


图 7 用于丙烯与极性单体共聚的膦酚镍催化剂

Figure 7 Phosphine-phenolate nickel catalysts for copolymerization of propylene with polar monomers

功制备羟基、羧基或氨基功能化的聚丙烯。3-丁烯-1-醇主要插入到聚合物链末端,插入率可达 1.4 mol%。3-丁烯-1-乙酸酯则以 2.4 mol% 的插入率主要插入到聚合物主链上。

4 总结与展望

烯烃与极性单体共聚直接制备功能化聚烯烃是聚烯烃领域的热点与难点。催化剂的创新发展是问题解决之道。经过研究者的不断努力,前过渡金属钛钴钨催化剂已经可以实现烯烃与极性单

体的共聚合反应,但极性单体的范围能否拓展到工业大宗的基础极性单体(例如丙烯酸酯、丙烯酸、醋酸乙烯酯等)始终是个挑战。而后过渡金属镍钯催化剂在烯烃与极性单体共聚方面具有明显优势,所能够聚合的单体也非常广泛,从基础极性乙烯基单体、烯丙基单体到长链的单体;但金属中心通常限制在价格较为昂贵的钯,这加大了工业化的成本。因此寻找较为廉价的催化剂,同时又能实现工业大宗的基础极性单体与烯烃共聚是不断追求的目标。近五年,膦酚中性镍催化剂的出

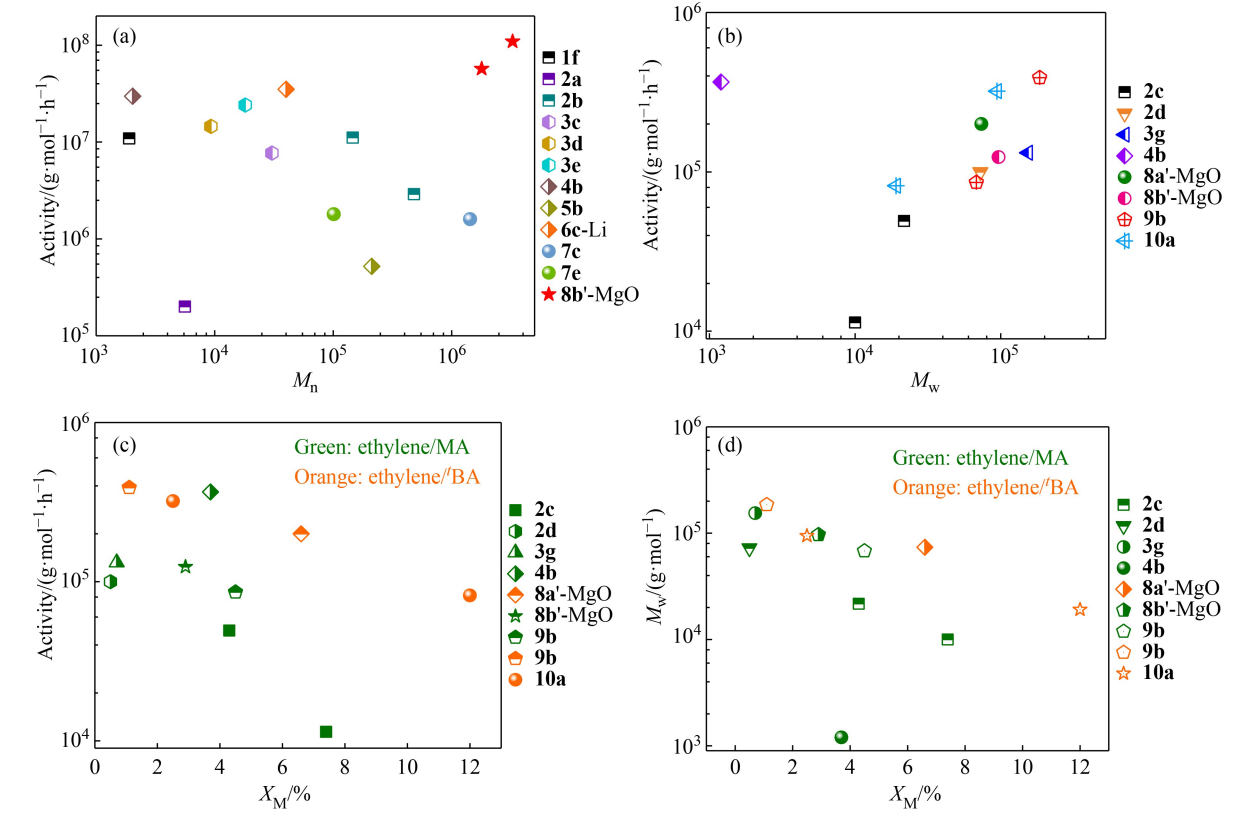


图 8 膦酚中性镍催化剂效果:(a)均聚活性与均聚物分子量;(b)乙烯与 MA 或'BA 共聚活性和共聚物分子量;(c)乙烯与 MA 或'BA 共聚活性和极性单体插入率;(d)乙烯与 MA 或'BA 共聚物分子量和极性单体插入率

Figure 8 (a) Activity and homo-polymer molecular weight; (b) Copolymerization activity and copolymer molecular weight of ethylene with MA or 'BA; (c) Copolymerization activity and comonomer incorporation of ethylene with MA or 'BA; (d) Copolymer molecular weight of ethylene with MA or 'BA and comonomer incorporation using phosphine-phenolate neutral nickel catalysts

现是一个突破。在烯烃聚合以及烯烃与极性单体共聚合方面,膦酚镍催化剂已经可以呈现如下优势:(1)无需助催化剂参与反应;(2)较为廉价的镍金属;(3)膦酚配体易于空间位阻与电子效应调控;(4)制备的聚烯烃呈现高度线性的结构;(5)可以进行水相聚合;(6)可以实现烯烃活性聚合;(7)可以实现工业基础极性单体丙烯酸酯类单体共聚制备功能化聚烯烃;(8)可以进行负载化,并使聚合温度、聚合活性、共聚物分子量、与极性单体插入率大幅提升;(9)可以制备适中等规度的功能化聚丙烯;(10)可以高活性制备高分子量、适中插入率的功能化聚烯烃(图 8)。这些突破极大推动了膦酚镍催化剂的发展。

展望未来,膦酚镍的发展还需聚焦在以下几个方面:(1)极性单体的种类还需大幅拓展:虽然膦酚催化剂已经可以催化部分极性单体的共聚合;但是相比于膦磺酸钯催化剂的适用极性单体范围,其拓展的空间还有很大;除了工业大宗基础极性单体,更具有挑战的 1,1-二取代和 1,2-二取代极性单体也需要去突破。(2)催化剂还需创新:近五年,膦酚镍催化剂取得快速发展;在催化剂结构上,未来可聚焦不同负载策略催化剂、水溶性催化剂、协同效应的多核催化剂、次级效应调控的催化剂、新一类配体骨架与膦取代基等设计方向。(3)丙烯与极性单体共聚性能还需大幅提升:一方面,相比于前过渡金属催化丙烯聚合 99% 的等规度,膦酚镍还有很大差距;另一方面,共聚活性与共聚物分子量离实际应用还有很大差距,离乙烯与极性单体共聚反应都还存在差距。(4)烯烃与极性单体的聚合机理需要深入研究:目前对膦酚镍催化烯烃聚合的机理研究还很少,为了理解聚合本质,指导催化剂的设计,聚合反应动力学、中间体分离、氘代化合物标记、DFT 理论计算等多种手段需要去研究。(5)功能化聚烯烃综合性能平衡:如何在保持高催化活性的前提下,实现高分子量、插入率可调的功能化聚烯烃的合成,三个参数之间的平衡将是烯烃与极性单体共聚制备功能化聚烯烃领域未来 5~10 年最具挑战的科学问题。

参考文献:

- [1] 陈敏, 陈昶乐. 功能化聚烯烃材料的制备与性质研究. 高分子通报, **2021**, (6), 26-34.
- [2] 简忠保. 功能化聚烯烃合成: 从催化剂到极性单体设计. 高分子学报, **2018**, (11), 1359-1371.
- [3] 陈敏, 陈昶乐. 官能团化聚烯烃: 新催化剂、新聚合调控手段、新材料. 高分子学报, **2018**, (11), 1372-1384.
- [4] Tan, C.; Zou, C.; Chen, C. L. Material properties of functional polyethylenes from transition-metal-catalyzed ethylene-polar monomer copolymerization. *Macromolecules*, **2022**, 55(6), 1910-1922.
- [5] Boen, N. K.; Hillmyer, M. A. Post-polymerization functionalization of polyolefins. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34(3), 267-275.
- [6] 胡友良, 乔金梁, 吕立新. 聚烯烃功能化及改性: 科学与技术. 北京: 化学工业出版社, **2006**.
- [7] Zou, C.; Chen, C. L. Polar-functionalized, crosslinkable, self-healing, and photoresponsive polyolefins. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(1), 395-402.
- [8] Mu, H. L.; Zhou, G. L.; Hu, X. Q.; Jian, Z. B. Recent advances in nickel mediated copolymerization of olefin with polar monomers. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 435, 213802.
- [9] Tan, C.; Zou, C.; Chen, C. L. An ionic cluster strategy for performance improvements and product morphology control in metal-catalyzed olefin-polar monomer copolymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(5), 2245-2254.
- [10] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(23), 6414-6415.
- [11] Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(II) catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(1), 267-268.
- [12] Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. Palladium catalysed copolymerisation of ethene with alkylacrylates: polar comonomer built into the linear polymer chain. *Chem. Commun.*, **2002**, (7), 744-745.
- [13] Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. Coordination-insertion copolymerization of fundamental polar monomers. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(11), 5215-5244.
- [14] Wang, W. B.; Chen, M.; Pang, W. M.; Li, Y. G.; Zou, C.; Chen, C. L. Palladium-catalyzed synthesis of norbornene-based polar-functionalized polyolefin elastomers. *Macromolecules*, **2021**, 54(7), 3197-3203.

- [15] Xu, M. H.; Chen, C. L. A disubstituted-norbornene-based comonomer strategy to address polar monomer problem. *Sci. Bull.*, **2021**, 66(14), 1429-1436.
- [16] Zou, C.; Zhang, H.; Tan, C.; Cai, Z. G. Polyolefins with intrinsic antimicrobial properties. *Macromolecules*, **2021**, 54(1), 64-70.
- [17] Zhou, G. L.; Cui, L.; Mu, H. L.; Jian, Z. B. Custom-made polar monomers utilized in nickel and palladium promoted olefin copolymerization. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(27), 3878-3892.
- [18] Mecking, S.; Schnitte, M. Neutral nickel(II) catalysts: from hyperbranched oligomers to nanocrystal-based materials. *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53(11), 2738-2752.
- [19] Wang, C. Q.; Kang, X. H.; Dai, S. Y.; Cui, F. C.; Li, Y. Q.; Mu, H. L.; Mecking, S.; Jian, Z. B. Efficient suppression of chain transfer and branching *via* Cs-type shielding in a neutral nickel(II) catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(8), 4018-4022.
- [20] Li, K. K.; Mu, H. L.; Kang, X. H.; Jian, Z. B. Suppression of chain transfer and promotion of chain propagation in neutral anilinetropone nickel polymerization catalysis. *Macromolecules*, **2022**, 55(7), 2533-2541.
- [21] Wang, C. Q.; Kang, X. H.; Mu, H. L.; Jian, Z. B. Positive effect of polar solvents in olefin polymerization catalysis. *Macromolecules*, **2022**, 55(13), 5441-5447.
- [22] Kuhn, P.; Sémeril, D.; Matt, D.; Chetcuti, M. J.; Lutz, P. Structure-reactivity relationships in SHOP-type complexes; tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of ethylene. *Dalton Trans.*, **2007**, (5), 515-528.
- [23] Heinicke, J.; Köhler, M.; Peulecke, N.; He, M. Z.; Kindermann, M. K.; Keim, W.; Fink, G. 2-Phosphanylphenolate nickel catalysts for the polymerization of ethylene. *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9(24), 6093-6107.
- [24] Guo, C. Y.; Peulecke, N.; Basvani, K. R.; Kindermann, M. K.; Heinicke, J. 2-Phosphinophenolate nickel catalysts; formation of ethylene copolymers with isolated *sec*-alkyl, aryl, and functionally substituted alkyl groups. *Macromolecules*, **2010**, 43(3), 1416-1424.
- [25] Heinicke, J.; Peulecke, N.; Kindermann, M. K.; Jones, P. G. A novel access to phenylnickel-phosphinophenolate trimethylphosphine complexes as single component oligo- or polymerization catalysts. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631(1), 67-73.
- [26] Heinicke, J.; He, M. Z.; Dal, A.; Klein, H. F.; Hetche, O.; Keim, W.; Flörke, U.; Haupt, H. J. Methyl(2-phosphanylphenolato[P, O])nickel(II) complexes-synthesis, structure, and activity as ethene oligomerization catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2000(3), 431-440.
- [27] Heinicke, J.; Peulecke, N.; Köhler, M.; He, M. Z.; Keim, W. Tuning of nickel 2-phosphinophenolates-catalysts for oligomerization and polymerization of ethylene. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690(10), 2449-2457.
- [28] Cui, L.; Chu, Y. K.; Liu, D. J.; Han, Y. F.; Mu, H. L.; Jian, Z. B. Enhancement on hemilabile phosphine-amide palladium and nickel catalysts for ethylene (Co) polymerization with polar monomers using a cyclizing strategy. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(3), 241-247.
- [29] Zhang, Y. P.; Li, W. W.; Li, B. X.; Mu, H. L.; Li, Y. S. Well-defined phosphino-phenolate neutral nickel(II) catalysts for efficient (co) polymerization of norbornene and ethylene. *Dalton Trans.*, **2015**, 44(16), 7382-7394.
- [30] Zhang, Y. P.; Mu, H. L.; Pan, L.; Wang, X. L.; Li, Y. S. Robust bulky[P, O]neutral nickel catalysts for copolymerization of ethylene with polar vinyl monomers. *ACS Catal.*, **2018**, 8(7), 5963-5976.
- [31] Zhang, Y. P.; Mu, H. L.; Wang, X. L.; Pan, L.; Li, Y. S. Elaborate tuning in ligand makes a big difference in catalytic performance; bulky nickel catalysts for (Co) polymerization of ethylene with promising vinyl polar monomers. *ChemCatChem*, **2019**, 11(9), 2329-2340.
- [32] Wang, X. L.; Zhang, Y. P.; Wang, F.; Pan, L.; Wang, B.; Li, Y. S. Robust and reactive neutral nickel catalysts for ethylene polymerization and copolymerization with a challenging 1,1-disubstituted difunctional polar monomer. *ACS Catal.*, **2021**, 11(5), 2902-2911.
- [33] Zhang, Y.; Zhang, Y. X.; Chi, Y.; Jian, Z. B. Influence of initiating groups on phosphino-phenolate nickel catalyzed ethylene (co) polymerization. *Dalton Trans.*, **2020**, 49(8), 2636-2644.
- [34] Tran, T. V.; Karas, L. J.; Wu, J. I.; Do, L.

- H. Elucidating secondary metal cation effects on nickel olefin polymerization catalysts. *ACS Catal.*, **2020**, 10(18), 10760-10772.
- [35] Apilardmongkol, P.; Ratanasak, M.; Hasegawa, J. Y.; Parasuk, V. Exploring the reaction mechanism of heterobimetallic nickel-alkali catalysts for ethylene polymerization: secondary-metal-ligand cooperative catalysis. *ChemCatChem*, **2022**, 14(13), e202200028.
- [36] Tran, T. V.; Lee, E.; Nguyen, Y. H.; Nguyen, H. D.; Do, L. H. Customizing polymers by controlling cation switching dynamics in non-living polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(37), 17129-17139.
- [37] Soula, R.; Novat, C.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J.; Saude-mont, T. Catalytic polymerization of ethylene in emulsion. *Macromolecules*, **2001**, 34(7), 2022-2026.
- [38] Lin, F.; Morgen, T. O.; Mecking, S. Living aqueous microemulsion polymerization of ethylene with robust Ni(II) phosphinophenolato catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(49), 20605-20608.
- [39] Lin, F.; Mecking, S. Hydrophilic catalysts with high activity and stability in the aqueous polymerization of ethylene to high-molecular-weight-polyethylene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(27), e202203923.
- [40] Zou, C.; Si, G. F.; Chen, C. L. A general strategy for heterogenizing olefin polymerization catalysts and the synthesis of polyolefins and composites. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 1954.
- [41] Xin, B. S.; Sato, N.; Tanna, A.; Oishi, Y.; Konishi, Y.; Shimizu, F. Nickel catalyzed copolymerization of ethylene and alkyl acrylates. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(10), 3611-3614.
- [42] Zhang, Y. P.; Wang, F.; Pan, L.; Wang, B.; Li, Y. S. Facile synthesis of high-molecular-weight vinyl sulfone (sulfoxide) modified polyethylenes via coordination-insertion copolymerization. *Macromolecules*, **2020**, 53(13), 5177-5187.
- [43] Wang, X. L.; Zhang, Y. P.; Pan, L.; Wang, F.; Luo, S. Y.; Li, Y. S. Reactivity of phosphino-naphtholate nickel complexes and their catalysis of copolymerization with polar monomers. *ChemCatChem*, **2022**, 14(5), e202101736.
- [44] Xiong, S. Y.; Shoshani, M. M.; Zhang, X. L.; Spinney, H. A.; Nett, A. J.; Henderson, B. S.; Miller, T. F.; Agapie, T. Efficient copolymerization of acrylate and ethylene with neutral P, O-chelated nickel catalysts: mechanistic investigations of monomer insertion and chelate formation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(17), 6516-6527.
- [45] Shoshani, M. M.; Xiong, S. Y.; Lawniczak, J. J.; Zhang, X. L.; Miller, T. F.; Agapie, T. Phosphine-phenoxide nickel catalysts for ethylene/acrylate copolymerization: olefin coordination and complex isomerization studies relevant to the mechanism of catalysis. *Organometallics*, **2022**, 41(15), 2119-2131.
- [46] Xiong, S. Y.; Hong, A.; Bailey, B. C.; Spinney, H. A.; Senecal, T. D.; Bailey, H.; Agapie, T. Highly active and thermally robust nickel enolate catalysts for the synthesis of ethylene-acrylate copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(35), e202206637.
- [47] 陈志康, 毛远洪, 曹育才, 梁胜彪, 宋莎, 倪晨, 刘振宇, 叶晓峰, 沈安, 朱红平. 茂金属催化剂体系及其丙烯聚合性能调控. *有机化学*, **2018**, 38(11), 2937-2992.
- [48] Ota, Y.; Ito, S.; Kobayashi, M.; Kitade, S.; Sakata, K.; Tayano, T.; Nozaki, K. Crystalline isotactic polar polypropylene from the palladium-catalyzed copolymerization of propylene and polar monomers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(26), 7505-7509.
- [49] Chen, Z. T.; Zhao, X. X.; Gong, X. Y.; Xu, D.; Ma, Y. G. Macrocyclic trinuclear nickel phenoximine catalysts for high-temperature polymerization of ethylene and isospecific polymerization of propylene. *Macromolecules*, **2017**, 50(17), 6561-6568.
- [50] Luckham, S. L. J.; Nozaki, K. Toward the copolymerization of propylene with polar comonomers. *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54(2), 344-355.
- [51] Lu, Z.; Wang, H.; Li, S. K.; Dai, S. Y. Direct synthesis of various polar functionalized polypropylene materials with tunable molecular weights and high incorporation ratios. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(38), 5495-5504.
- [52] Konishi, Y.; Tao, W. J.; Yasuda, H.; Ito, S.; Oishi, Y.; Ohtaki, H.; Tanna, A.; Tayano, T.; Nozaki, K. Nickel-catalyzed propylene/polar monomer copolymerization. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(2), 213-217.