

· 专论 ·

## 边臂策略在聚烯烃催化剂设计中的应用\*

孙秀丽 唐勇\*\*

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

**摘要** 提出用“边臂”策略设计和改造烯烃聚合催化剂,以钛、镍等配合物为模型,系统研究了边臂基团对配合物的配位模式、配合物的稳定性,对乙烯均聚活性以及乙烯与 $\alpha$ -烯烃、环烯烃以及极性单体共聚合的活性和对聚烯烃的结构与性能的影响. 研究表明通过边臂基团可以调节催化中心的空间形状和电子特性,实现对催化物种性质的控制与调节,调控烯烃聚合活性和聚烯烃的结构与性能.

**关键词** 边臂策略, 金属配合物, 聚烯烃催化剂, 乙烯聚合, 极性单体

单中心催化剂为实现聚烯烃的结构可控聚合提供了一种理想的途径. 20世纪80年代,随着助催化剂甲基铝氧烷(methylaluminumoxane, MAO)的发现,茂(环戊二烯基)金属催化剂的研究得到了蓬勃发展,出现了成百上千的茂金属配合物,并首次实现了催化剂“剪裁”聚烯烃的结构,得到了高性能聚烯烃材料并实现了工业化应用<sup>[1~11]</sup>. 紧随其后,非茂单中心催化剂研究也逐渐发展起来<sup>[13~104]</sup>,该系列研究不仅突破了茂金属催化剂的配体局限性,设计合成了众多结构各异的含杂原子配体,而且也突破了催化中心金属种类的局限,无论是前过渡还是中过渡金属,甚至是一度被认为烯烃聚合毒化剂的后过渡金属均实现了催化烯烃聚合. 上述的单中心催化剂的发现和发展为合成结构多样性的聚烯烃提供了可能<sup>[67~104]</sup>,也为高性能/差异化聚烯烃材料的制备提供了科学基础.

本课题组在1999年底开始非茂金属烯烃聚合催化剂的研究. 基于均相金属催化剂的催化行为主要受催化中心的空间形状和电子特性控制的特点,结合前人的一些发现,我们提出用边臂策略设计均相金属有机催化剂的设计理念,即通过在催化中心附近装载“边臂”基团以调控金属中心的电子特性和空间形状,从而调控催化剂的

活性及催化特性. 利用边臂策略发展了TOX、SaBOX和一些新型叶立德试剂,并成功地应用于不对称催化和叶立德反应中<sup>[105~119]</sup>. 在此基础上,将该策略拓展到烯烃聚合催化剂的设计中,取得了很好的结果<sup>[120~136]</sup>. 本文重点总结了课题组基于水杨醛亚胺的钛配合物、 $\beta$ -羰基烯胺的钛配合物和膦叶立德的镍配合物等方面的研究成果.

### 1 配体和金属配合物的设计与合成

#### 1.1 配合物的设计与配体合成

1998年Fujita等发明了FI催化剂,发现两分子的水杨醛亚胺与一分子第四族金属氯化物作用形成的含双分子配体的八面体配合物,在助催化剂MAO作用下可以高活性地催化乙烯均聚合. 但是由于催化中心拥挤等原因,该催化剂几乎不能催化乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚合<sup>[15]</sup>. 基于边臂策略的理念,我们设计了如示意图1所示的配合物,希望“边臂”基团可以调控金属中心的电子特性和空间形状,从而调节催化剂的聚合行为,实现对聚烯烃结构和性能的调控.

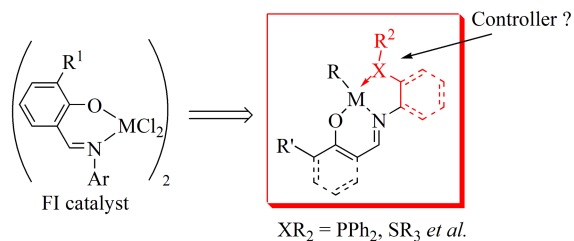
配体的合成<sup>[120~122, 126]</sup>非常简单(示意图2). 含边臂基团(SA)的苯胺与取代的水杨醛在催化量的HOAc作用下脱去一分子水即可以中等至高的收率得到浅黄色固体亚胺L1. 特别值得指出

\* 庆祝《高分子学报》创刊60周年专辑;2017-02-28收稿,2017-03-26修稿;国家重点研发计划(项目号 2016YFA 0202900)、国家自然科学基金(基金号 21421091)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(项目号 XDB20000000)资助.

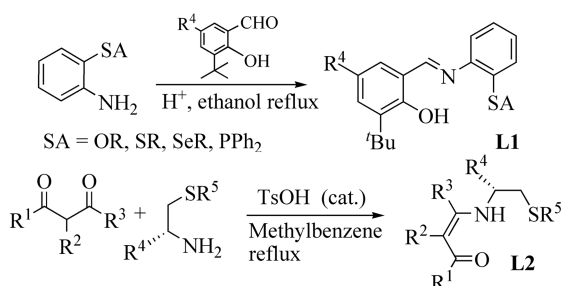
\*\* 通讯联系人, E-mail: tangy@sioc.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.17033

的是反应母液可以重复使用至少10次以上,即使是公斤级的制备L1依然如此. 配体L2可以在催化量的对甲基苯磺酸(TsOH)作用下将 $\beta$ -二酮和含边臂基团(SA)的胺在甲苯中回流得到<sup>[123]</sup>.



Scheme 1 Design catalyst by "sidearm strategy"

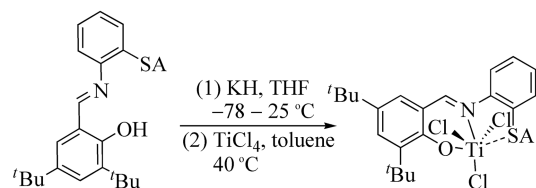


Scheme 2 Syntheses of ligand L1 and L2

## 1.2 配合物的合成

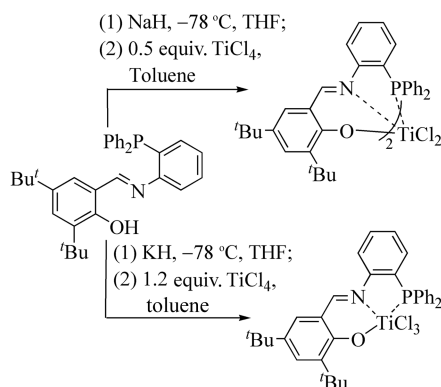
L1与等倍摩尔量的KH作用后,室温下与等当量的TiCl<sub>4</sub>在甲苯中作用即可以顺利得到相应的钛配合物1~4,产率良好到优秀<sup>[120-122, 126]</sup>. 由于边臂的引入,配合物1~4为单阴离子配体和3个氯离子与钛(IV)配位的结构(示意图3),不同于FI催化剂的双配体结构. 研究发现边臂的结构对配合物制备影响非常明显. 例如,当边臂为一PPh<sub>2</sub>时, TiCl<sub>4</sub>与略微过量的L1负离子作用(TiCl<sub>4</sub>/ligand = 1.2/1.0 (摩尔比))很容易得到相应的三氯化钛配合物. 降低TiCl<sub>4</sub>用量为0.5倍摩尔量,反应则生成双分子配位的二氯化钛配合物(示意图4)<sup>[122]</sup>. 当边臂为醚、硫醚和硒醚时, TiCl<sub>4</sub>与配体的投料比例则对产物结构没有影响,反应均得到单阴离子配位的三氯化钛配合物<sup>[120, 121]</sup>.

同样,边臂修饰的 $\beta$ -羰基烯胺也可以与TiCl<sub>4</sub>作用,高效获得相应的单阴离子配位的钛配合物<sup>[123]</sup>. 特别是当R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>为H, R<sup>5</sup>为烷基时,反应可以不用碱攫氢,只需将配体与TiCl<sub>4</sub>混合一定时间就可以得到[O<sup>-</sup>NS]TiCl<sub>3</sub>(示意图5). <sup>13</sup>C-NMR和单晶衍射分析显示, $\beta$ -羰基烯胺与金属配位后异构化为含烯醇结构的亚胺.

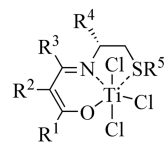


	SA		SA		SA
1	PPh <sub>2</sub>	3a	PhS	3g	Me
2a	OPh	3b	2,3-(Me) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S	3h	<i>i</i> Pr
2b	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -O	3c	2,3-(Pr <sup><i>i</i></sup> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S	3i	<i>t</i> Bu
2c	2,6- <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -O	3d	2,3-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S	3j	<i>n</i> -octyl
2d	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -O	3e	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S	3k	<i>n</i> -octadecyl
4	SePh	3f	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S	3l	<sup><i>n</i></sup> Pr

Scheme 3 Syntheses of complexes 1 - 4



Scheme 4 Reaction between L1 and TiCl<sub>4</sub>

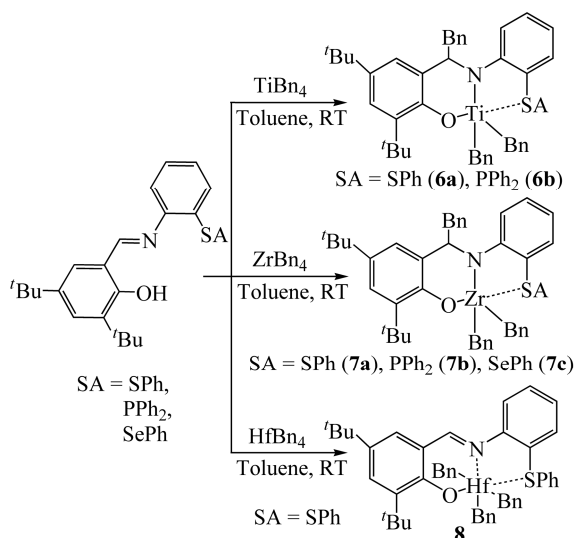


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
5a	Ph	H	Ph	H	Me
5b	Ph	H	Ph	H	<i>n</i> Pr
5c	Ph	H	Ph	H	<i>i</i> Pr
5d	Ph	H	Ph	H	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
5e	Ph	H	Ph	H	<i>n</i> C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
5f	Ph	H	Ph	H	Ph
5g	Ph	H	Me	H	<i>n</i> Pr
5h	Ph	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -CF <sub>3</sub>	H	<i>n</i> Pr
5i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -Me	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -Me	H	<i>n</i> Pr
5j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -OMe	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -OMe	H	<i>n</i> Pr
5k	Ph	Bn	Ph	H	<i>n</i> Pr
5l	Ph	Me	Ph	H	<i>n</i> Pr
5m	Ph	H	Ph	<i>i</i> Pr	<i>n</i> Pr

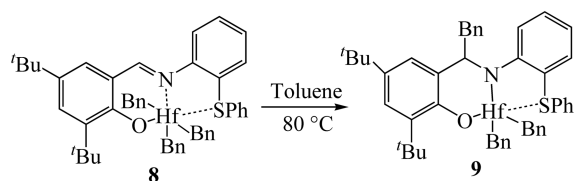
Scheme 5 Synthesis of complex 5

尽管水杨醛亚胺的钛三氯化物1~4很容易制备,但是我们研究发现当使用MBn<sub>4</sub> (M = Ti, Zr)与配体在室温下反应时,一个苯基会迁移至C=N双键,反应高产率地得到二苯基配合物6和7. 只有当用HfBn<sub>4</sub>时反应可以通过烷基消除反应,以77%的产率得到三苯基钪配合物8(示意图6). 在80 °C时该配合物以定量的收率异构化为二苯基化合物9(示意图7). 基于此我们推测6和7的形

成也经历了生成三苯基配合物、继而发生苯基迁移的过程. 这可能与Hf—C键比Ti(Zr)—C键更稳定有关<sup>[127]</sup>.



**Scheme 6** The reaction between ligand **L1** and  $\text{MBn}_4$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ )



**Scheme 7** The rearrangement reaction of complex **8** to **9**

## 2 配合物催化乙烯聚合-边臂效应

在助催化剂MMAO作用下,  $[\text{O}^-\text{NX}]\text{TiCl}_3$ 显示了很好的催化乙烯聚合活性. 边臂结构对聚合行为如聚合活性、共单体插入率、聚合物结构等有明显影响.

### 2.1 乙烯均聚合

以配合物**1**为例, 如表1所示, 该配合物在修饰的甲基铝氧烷(modified methylalumoxane, MMAO)的作用下表现出了高活性, 而且聚合物的分子量分布较窄( $\text{PDI} = 2.1 \sim 3.4$ ), 表明其具有单活性中心催化剂的特征.

值得一提的是, 通常单中心催化剂需要在大量助催化剂的存在下才能表现出高活性, 而表1中的结果表明即使Al/Ti仅为50, **1**/MMAO仍有  $0.25 \times 10^6 \text{ gPE/mol(Ti)·h·atm}$  的高活性(entry 3)<sup>[122]</sup>. 配合物**1**的热稳定性也很好(entry 6), 即使在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  乙烯常压下聚合活性仍然可以达到  $0.52 \times 10^6 \text{ gPE/mol(Ti)·h·atm}$ , 对于均相聚烯烃催化剂而言, 这样高热稳定性的催化剂并不多, 因此具有潜在的应用价值. 聚乙烯的分子量与反应压力密切相关,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时常压下聚合得到聚合物分子量为  $2.4 \times 10^5 (M_w)$ 、 $0.7 \text{ MPa}$  乙烯压力下聚合物分子量增加为  $1.7 \times 10^6 (M_v)$  (entry 7). 此外, 聚乙烯分子量随着Al/Ti降低而增加, 这可能与助催化剂用量降低有利于减少链转移有关. 与配合物**1**不同, 相应的双分子配位的钛配合物在相同的条件下几乎不能催化乙烯聚合<sup>[122]</sup>. 二苯基钛配合物**6**在  $30 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内也同样具有高活性, 但是相应的锆和铪配合物**8**和**9**均无法催化乙烯聚合<sup>[127]</sup>.

配合物的催化行为与边臂性质密切相关, 表现出显著的边臂效应(表2). 例如, 当边臂中配位原子为“硬”且原子半径小的氧原子(**2a**)时, 催化剂表现出中等活性, 聚合物的分子量( $M_w$ )也比

**Table 1** Results of ethylene polymerization catalyzed by **1**/MMAO<sup>a</sup>

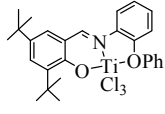
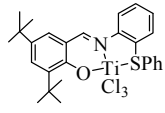
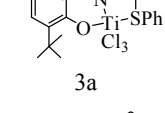
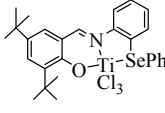
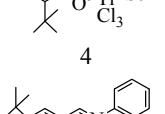
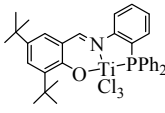
Entry	Al/Ti (molar ratio)	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Activity $\times 10^{-6}$ ( $\text{gPE/mol(Ti)·h·atm}$ )	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>b</sup>	PDI <sup>b</sup>
1	500	50	1.23	23.6	2.1
2	100	50	0.94	29.4	2.2
3	50	50	0.25	48.0	2.4
4	500	0	0.74	53.5	1.8
5	500	70	0.54	14.2	2.1
6	500	100	0.52	7.30	2.4
7 <sup>c</sup>	500	50	0.14	170 <sup>d</sup>	Nd <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Polymerization condition: **1** ( $2 \mu\text{mol}$ ), total volume  $20 \text{ mL}$ ,  $P_{\text{ethylene}} = 0.1 \text{ MPa}$ , toluene, MMAO-4,  $30 \text{ min}$ ; <sup>b</sup> By GPC relative to polystyrene standard; <sup>c</sup>  $0.7 \text{ MPa}$  of ethylene pressure in  $2 \text{ L}$  autoclave, **1** ( $23.2 \mu\text{mol}$ ), total volume ( $515 \text{ mL}$ ); <sup>d</sup> Measured in decalin at  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  using an Ubbelohde viscometer; <sup>e</sup> Nd = not determined

较低(entry 1). 而“软”且原子半径较大的S, Se, P作为配位原子时催化剂(**1**, **3a**, **4**)活性显著提高(entries 2, 4, 6). 边臂效应也体现在催化剂的热稳定性上. 例如对比**3a**和**4**可以看出(entries 2 ~ 5)<sup>[120]</sup>, 二者在50 °C时活性相当, 但是当聚合温

度提高至80 °C时, 配合物**4** (-SePh)完全失活, 而**3a**(-SPh)依然可以保持 $1.44 \times 10^6$  gPE/mol(Ti)·h·atm, 这可能与Ti-Se键较弱且较长、高温下容易断裂或歧化形成双配体催化剂结构有关.

Table 2 Results of ethylene polymerization catalyzed by complexes **1** - **4**<sup>a</sup>

Entry	Precat.	T (°C)	Activity × 10 <sup>-6</sup> (gPE/mol(Ti)·h·atm)	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-4</sup> <sup>b</sup>	PDI <sup>b</sup>
1		50	0.03	1.5	3.4
2		50	3.73	2.3	2.4
3		80	1.44	1.4	2.5
4		50	2.38	5.0	3.0
5		80	-	-	-
6 <sup>c</sup>		50	1.23	23.6	2.1

<sup>a</sup> Polymerization condition: precat. (3.5 μmol), toluene (50 mL),  $P_{\text{ethylene}} = 0.1$  MPa, MMAO-4, Al/Ti = 500, 5 min; <sup>b</sup> By GPC relative to polystyrene standard; <sup>c</sup> Precat. (2 μmol), total volume (20 mL),  $P_{\text{ethylene}} = 0.1$  MPa, MMAO-4, Al/Ti = 500 (molar ratio), 30 min

为了更好地理解边臂效应, 我们培养了配合物的单晶. 单晶结构分析显示这一系列三氯化钛配合物均为扭曲的八面体结构, 3个氯处于*mer*位置. 分子结构中Cl-Ti-Cl角度为91° ~ 96°, 有利于发生烯烃对Ti-C(H)的插入(图1). 研究发现, 配合物**2a**中, 边臂氧采取sp<sup>2</sup>杂化, 与之对应的是**3a**的边臂中S则采取sp<sup>3</sup>杂化. 这种O和S杂化形式不同导致了配合物结构的显著差异, **2a**中边臂醚的苯基与[O-NS]共平面, 而**3a**中边臂硫醚的苯基明显偏离[O-NS]平面(**2a**: N-Ti-O-C (22)为-177.6 (5)°; **3a**: N-Ti-S-C (22)为-107.51 (13)°)<sup>[120]</sup>. 二者Ti-O (phenolate)键长非常相近(**2a**: 1.806 (4) Å; **3a**: 1.7910 (19) Å). Ti-O键比Ti-S键短, 因此配合物**2a**中金属周围的空间明显更拥挤, 而配合物**3a**则更有利于乙烯的配位与聚合.

基于**2a**和**3a**的结构与聚合行为的比较可知, 电子效应和空间效应均可能影响催化剂行为. 为了进一步阐明是位阻效应还是电子效应占主导,

我们设计合成了边臂上电子效应相近但空间位阻差异明显的系列配合物. 其催化乙烯聚合的研究结果表明(表3), 边臂的位阻显著影响催化剂的聚合行为. 如**2a**、**2b**和**2c**, 随着3个配合物中苯基的邻位取代基团位阻增大, 催化剂的活性降低、聚合物分子量增加(entries 1 ~ 3). 对比化合物**3a** ~ **3d**可以看到同样的规律(entries 5 ~ 7). 同时, 聚合活性随着边臂位阻的增加大幅下降. 当边臂上取代基团均为直链烷烃, 如SMe和SC<sub>8</sub>H<sub>17-n</sub>, 则活性影响较小(entries 11, 14, 15). 此外, 边臂的电子效应不显著, 无论边臂引入缺电子基团(**3e**)还是给电子基团(**3f**), 对其催化乙烯聚合的活性影



Fig. 1 Molecular structures of complexes **2a** and **3a**

响微弱(entries 9, 10)<sup>[123]</sup>.

为了更深入研究电子效应和空间效应对催化行为的影响, 我们设计了金属中心更为富电子的 $\beta$ -羰基烯胺的钛配合物**5**. 研究表明, 配合物**5**与配合物**3**的分子结构非常相似. 以**3f**和**5c**为例,

两者均为变形的八面体构型, 但**5c**中钛(IV)周围的空间更开阔(表4), **5c**中的O—Ti键和S—Ti键**5c**<sup>[123]</sup>也 longer, 这样的结构更有利于大位阻烯烃的配位与插入.

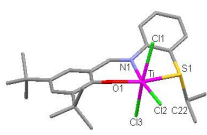
正如所预期的, 配合物**5**催化乙烯均聚合的

**Table 3** Comparison of sidearm-modified complexes <sup>a</sup>

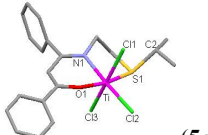
Entry	Precat. (sidearm)	Activity $\times 10^{-6}$ (gPE/mol(Ti)·h·atm)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>b</sup>	PDI <sup>b</sup>
1 <sup>c</sup>	<b>2a</b> (OPh)	0.020	2.5	4.1
2 <sup>c</sup>	<b>2b</b> (2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -O)	0.002	4.9	3.3
3 <sup>c</sup>	<b>2c</b> (2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -O)	0.003	11.5	14.9
4 <sup>c</sup>	<b>2d</b> (2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -O)	0.023	4.0	3.8
5	<b>3a</b> (SPh)	1.73	5.0	2.0
6	<b>3b</b> (2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -S)	0.20	18.4	1.9
7	<b>3c</b> (2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -S)	0.06	25.2	2.7
8	<b>3d</b> (2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -S)	1.22	7.6	1.7
9	<b>3e</b> (4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S)	1.17	7.3	1.9
10	<b>3f</b> (4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S)	1.26	5.6	2.1
11 <sup>d</sup>	<b>3g</b> (SMe)	1.26	1.5	2.3
12 <sup>d</sup>	<b>3h</b> (S <sup>i</sup> Pr)	1.10	4.6	2.1
13 <sup>d</sup>	<b>3i</b> (S <sup>t</sup> Bu)	0.03	11.0	2.1
14 <sup>d</sup>	<b>3j</b> (SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> - <i>n</i> )	1.42	1.7	2.3
15 <sup>d</sup>	<b>3k</b> (SC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> - <i>n</i> )	1.36	1.7	2.3

<sup>a</sup> Polymerization conditions: precat. (3.5  $\mu$ mol), MMAO-4, 15 min, Al/Ti = 500 (molar ratio),  $P_{\text{ethylene}}$  = 0.1 MPa, toluene (50 mL), 50  $^{\circ}$ C; <sup>b</sup> By GPC relative to polystyrene standard; <sup>c</sup> Precat. (10  $\mu$ mol); <sup>d</sup> MMAO-4, Al/Ti = 1000 (molar ratio)

**Table 4** Molecular structure comparison between complexes **3f** and **5c**



**(3f)**



**(5c)**

	3f	5c
Ti—O1 (Å)	1.791(4)	1.827(2)
Ti—N1 (Å)	2.187(5)	2.148(2)
Ti—S1 (Å)	2.586(2)	2.6413(10)
Ti—S—C ( <sup>i</sup> Pr) ( $^{\circ}$ )	111.6(2)	114.32(11)

活性略高于配合物**3**. 显著不同的是, 相对于配合物**3**而言,  $\beta$ -羰基烯胺的三氯化钛配合物**5**中硫醚的位阻对乙烯聚合活性影响较小(表5). 例如, 用—SPr<sup>*i*</sup> (**5c**)代替SMe (**5a**), 催化剂的活性几乎保持不变 ( $1.66 \times 10^6$  gPE/mol(Ti)·h·atm与 $1.68 \times 10^6$  gPE/mol(Ti)·h·atm)<sup>[123]</sup>.

这些结果进一步证实了位阻效应在催化聚合中的关键性作用.

利用水杨醛亚胺和 $\beta$ -羰基烯胺类配体与TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>的反应速度快、产率高的特点, 我们

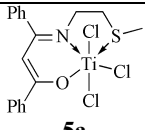
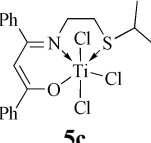
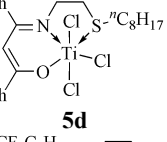
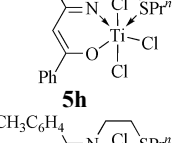
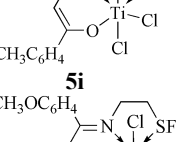
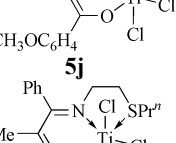
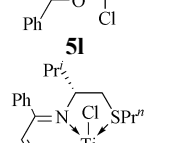
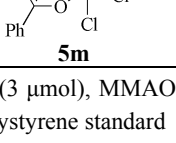
实现了用配体和TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>的“一锅法”反应直接评价催化剂活性(表6). 对比结果表明, 使用“一锅法”制备的催化剂催化乙烯聚合, 其催化活性略低于提纯后的配合物, 所得到的聚合物分子量及其分布结果相当(entries 11与12), 从而为快速评价、优化 $\beta$ -羰基烯胺类聚烯烃催化剂提供了一条简便、实用的方法(示意图8)<sup>[130]</sup>.

我们还合成了相应的镍化合物, 研究结果证实该类镍配合物在MMAO的作用下只能催化乙烯二聚生成丁烯, 说明链转移和 $\beta$ -H消除的速度远快于链增长. 当在低温下(如0  $^{\circ}$ C)聚合和淬灭乙烯聚合反应时, 可以高选择性地得到1-丁烯<sup>[128]</sup>.

## 2.2 乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚合

考虑到上述的配合物是单阴离子配体参与配位, 特别是含硫醚边臂的配合物, 中心金属周围非常开阔, 有利于较大位阻烯烃的配位与插入, 我们也研究了其催化乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚合的行为. 研究表明, 除了配合物**2**, 配合物**1**~**5**均可以高活性地催化乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚合. 这个性质与经典的FI催化剂较难催化乙烯与 $\alpha$ -烯烃的聚合显著不同. 通过优化边臂基团可以有效地调

Table 5 Results of ethylene polymerization catalyzed by complex **5**<sup>a</sup>

Entry	Precat.	Activity $\times 10^{-6}$ (gPE/mol(Ti)·h·atm)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>b</sup>	PDI <sup>b</sup>
1	 <b>5a</b>	1.66	12.7	2.0
2	 <b>5c</b>	1.68	12.6	3.1
3	 <b>5d</b>	1.72	11.1	2.6
4	 <b>5h</b>	1.46	22.2	2.2
5	 <b>5i</b>	1.88	14.8	2.6
6	 <b>5j</b>	1.90	29.6	2.1
7	 <b>5l</b>	—	—	—
8	 <b>5m</b>	1.06	16.2	2.1

<sup>a</sup> Polymerization conditions: precat. (3  $\mu$ mol), MMAO-4, 10 min, Al/Ti = 1000 (molar ratio),  $P_{\text{ethylene}} = 0.1$  MPa, toluene (50 mL), 30 °C; <sup>b</sup> By GPC relative to polystyrene standard

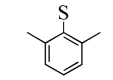
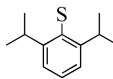
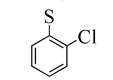
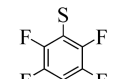
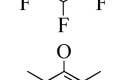
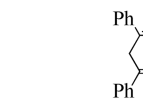
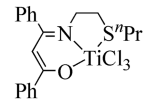
节共单体的插入率<sup>[120-126, 130]</sup>。此外, 利用该类催化剂也可以很容易地通过增加共单体浓度提高其插入率。例如: 1-己烯的浓度由0.27 mol/L增加至5.33 mol/L时, 其插入率从5.1 mol%提高到41.1 mol% (表7)<sup>[122]</sup>。但是共单体 $\alpha$ -烯烃的链长度对聚合活性和插入率影响很小<sup>[124-126]</sup>。

边臂基团的性质不仅影响聚合活性而且也影响共单体的插入率。随着边臂配位原子从O改变到S和Se, 共聚合活性依次增加。同样条件下, 配合物**3a** (SPh)和**4** (SePh)催化1-己烯与乙烯共聚合的插入率分别为30.0 mol%和14.6 mol% (表8)。

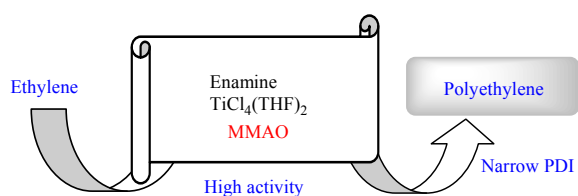
边臂的电子特性对共聚合的影响较小。例如, **3a** (SPh), **3e** ( $p$ -CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S)和**3f** ( $p$ -MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S)催化乙烯与1-己烯共聚合均表现出相当的活性和插入率(表8, entries 1, 3, 4)。

如表9所示, 边臂的位阻对共聚合的影响也非常明显。例如含SMe边臂的配合物(**3g**)催化乙烯与1-癸烯共聚合的活性几乎是含SPh(**3a**)的2倍(entries 1和2)。若将硫醚的取代基从甲基(**3g**)换为异丙基(**3h**), 则催化剂活性降低2倍。更大位阻的**3c** (SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(<sup>t</sup>Pr)<sub>2</sub>)和**3i** (S<sup>t</sup>Bu)几乎不能催化乙烯与1-癸烯的共聚合<sup>[125]</sup>。增加边臂上正烷基的链

**Table 6** Results of ethylene polymerization catalyzed by *in situ* generated complexes <sup>a</sup>

Entry	Precat.	Activity $\times 10^{-6}$ (gPE/mol(Ti)-h-atm)	$M_w \times 10^{-4}^b$	PDI <sup>b</sup>
1	SMe	2.06	20.7	2.3
2	SPr <sup>n</sup>	1.98	18.9	2.1
3	SPr <sup>i</sup>	0.86	38.6	2.3
4	SBu <sup>t</sup>	0.08	32.8 <sup>c</sup>	2.6 <sup>c</sup>
5	S(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	2.08	25.3	1.9
6		1.02	39.7	1.9
7		0.72	—	—
8		1.04	—	—
9		2.00	—	—
10		0.15	22.5	1.8
11		1.60	9.8	2.6
12 <sup>d</sup>		1.98	10.4	2.8

<sup>a</sup> Polymerization conditions: toluene (50 mL); TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>/Ligand = 1/1 = 3  $\mu$ mol/3  $\mu$ mol; 1.6 mL MMAO-4 (1.9 mmol/mL); temperature of the oil bath 30 °C; 10 min;  $P_{\text{ethylene}}$  = 0.1 MPa; <sup>b</sup> By GPC relative to polystyrene standard; <sup>c</sup> Bimodal, high molecular weight part; <sup>d</sup> Pure complex (3  $\mu$ mol) was used.

**Scheme 8** One-pot method for the screening of new titanium catalyst

长度对共聚合行为影响较小, 如配合物**3j**和**3k**活性相当。

配合物**5**也可以高效催化乙烯分别与1-己烯、

1-辛烯、十二碳烯和十八碳烯的共聚合<sup>[123]</sup>。共聚合活性均高于乙烯均聚合的活性。值得一提的是, 配合物**5**的活性高于水杨醛亚胺衍生的钛配合物, 可能是由于相比于**3**, 配合物**5**中钛(IV)周围的空间更开阔(表10)<sup>[123]</sup>。例如, 当1-己烯用量为36 mmol时, 相同条件下使用**5b**/MMAO作为催化剂, 乙烯与1-己烯的共聚合活性为  $4.44 \times 10^6$  g/mol·h·atm, 1-己烯的插入率达23.6 mol%, 而使用**3i**/MMAO时结果仅为  $1.98 \times 10^6$  g/mol·h·atm和10.5 mol% (entries 8, 13)。共聚物的 $T_m$ 在97 ~ 112 °C

**Table 7** Results of ethylene/1-hexene copolymerization catalyzed by **1**/MMAO <sup>a</sup>

Entry	Concentration (1-hexene) (mol/L)	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol(Ti)-h-atm)	Content <sup>b</sup> (mol%)	$M_w \times 10^{-4}^c$	PDI <sup>c</sup>
1	0.27	0.96	5.10	3.0	2.7
2	1.06	1.36	15.2	2.2	2.4
3	2.12	1.77	21.0	4.8	1.3
4	5.33	1.87	41.1	6.2	2.9

<sup>a</sup> Polymerization conditions: **1** (3  $\mu$ mol), MMAO-4, 10 min, MMAO-4, Al/Ti = 266 (molar ratio),  $P_{\text{ethylene}}$  = 0.1 MPa, total volume (15 mL), 50 °C; <sup>b</sup> Determined by <sup>13</sup>C-NMR; <sup>c</sup> By GPC relative to polystyrene standard



**Table 8** Influence of complex structure on the copolymerization of ethylene/1-hexene<sup>a</sup>

Entry	Precat. (SA)	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol(Ti)·h·atm)	Content <sup>b</sup> (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>	PDI <sup>c</sup>
1	<b>3a</b> (SPh)	0.39	30.0	14.6	2.4
2	<b>4</b> (SePh)	0.61	14.6	10.6	3.7
3	<b>3e</b> (4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S)	0.44	28.2	19.6	3.3
4	<b>3f</b> (4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S)	0.37	25.9	17.4	2.5

<sup>a</sup> Polymerization conditions: precat. (7  $\mu$ mol), MMAO-4, 15 min, MMAO-4, Al/Ti = 500 (molar ratio),  $P_{\text{ethylene}} = 0.1$  MPa, 1-hexene: (5 mL), toluene (50 mL), 50 °C; <sup>b</sup> Determined by <sup>13</sup>C-NMR; <sup>c</sup> By GPC relative to polystyrene standard

**Table 9** Influence of complex structure on the copolymerization of ethylene/1-decene<sup>a</sup>

Entry	Precat. (SA)	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol(Ti)·h·atm)	Incorp. <sup>b</sup> (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>	PDI <sup>c</sup>
1	<b>3a</b> (SPh)	1.33	8.5	9.1	2.6
2	<b>3g</b> (SMe)	2.14	9.6	6.4	1.9
3	<b>3h</b> (S <sup>i</sup> Pr)	0.56	0.5	25.4	2.8
4	<b>3j</b> (S-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -n)	1.57	7.6	7.0	2.2
5	<b>3k</b> (S-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -n)	1.47	7.0	8.4	2.3

<sup>a</sup> Polymerization conditions: precat. (7  $\mu$ mol), MMAO-4, 15 min, MMAO-4, Al/Ti = 500 (molar ratio),  $P_{\text{ethylene}} = 0.1$  MPa, 1-decene (5 mL), toluene (50 mL), 50 °C; <sup>b</sup> Determined by <sup>13</sup>C-NMR; <sup>c</sup> By GPC relative to polystyrene standard

**Table 10** Ethylene copolymerization with  $\alpha$ -olefins catalyzed by **5b**/MMAO<sup>a</sup>

Entry	$\alpha$ -Olefin (mmol)	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol(Ti)·h·atm)	Incorp. <sup>b</sup> (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>	PDI <sup>c</sup>
1	1-Hexene (6)	4.40	8.6	11.2	2.2
2	1-Hexene (12)	4.34	11.1	11.8	2.2
7	1-Hexene (24)	4.94	18.0	15.7	2.2
8	1-Hexene (36)	4.44	23.6	15.2	2.2
9	1-Octene (12)	3.18	10.0	18.8	2.1
10	1-Dodecene (12)	3.60	7.2	19.6	2.1
11	1-Octadecene (12)	4.04	5.5	21.4	2.1
12 <sup>d</sup>	1-Hexene (12)	1.76	6.5	18.3	2.1
13 <sup>d</sup>	1-Hexene (36)	1.98	10.5	21.5	1.8

<sup>a</sup> Toluene (50 mL), **5b** (3  $\mu$ mol),  $P_{\text{ethylene}} = 0.1$  MPa, 25 °C, Al/Ti = 1000 (molar ratio), 10 min; <sup>b</sup> Determined by <sup>13</sup>C-NMR; <sup>c</sup> Determined by GPC; <sup>d</sup> **3l** (3  $\mu$ mol)

区间变化,  $\alpha$ -烯烃含量越高 $T_m$ 越低, 共聚物的分子量分布在2.0到3.0之间.

### 2.3 乙烯与环烯烃的共聚

乙烯与环烯烃共聚物(COC)是一类很重要的热塑性材料<sup>[143-146]</sup>. 催化剂结构和聚合条件均是调控材料性质的重要因素. 我们针对降冰片烯(NBE)、环戊烯(CPE)和双环戊二烯(DCPD)分别与乙烯的共聚进行了较为系统的研究<sup>[120-126, 131]</sup>. 与乙烯/ $\alpha$ -烯烃的共聚类似, 催化活性和共单体的插入率均与边臂基团的位阻相关(表11). 例如:**3g** (SMe)的活性几乎是**3h** (Pr)的10倍, 而高级直链硫醚作为边臂的催化剂活性处于二者之间( $1.32 \times 10^6 \sim 2.03 \times 10^6$  g/mol(Ti)·h·atm)<sup>[131]</sup>.

在**3**/MMAO的催化作用下, 双环戊二烯(DCPD)

也可以很顺利地发生共聚, 边臂基团对共聚活性和共单体插入率有明显影响(表12). **3g** (-SMe)的活性最高, 为 $0.82 \times 10^6$  g/mol (cat)·h·atm, 是**3a** (-SPh)的8倍多, 配合物**3j** ~ **3k**的活性略有下降. DCPD的插入率可以保持在约20 mol%. 共聚物的<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR分析显示共聚发生于DCPD中的NBE环. 此外, 共聚物中残留的C=C双键也可以顺利地转化, 例如, 在 $m$ -氯苯甲酸( $m$ -CPBA)作用下双键可以定量地发生氧化反应, 形成环氧化物(示意图9), 为聚乙烯的功能化提供了一条可能的途径<sup>[131]</sup>.

乙烯与环戊烯(CPE)的共聚具有很大的挑战<sup>[147-148]</sup>. 我们发现配合物**3**或**5**均能够催化CPE插入至聚乙烯链中. CPE的插入率可以高至



**Table 11** Copolymerization of ethylene with NBE catalyzed by **3**/MMAO<sup>a</sup>

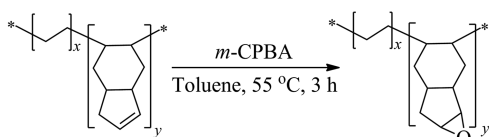
Entry	Precat. (SA)	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol(Ti)·h·atm)	Incorp. <sup>b</sup> (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>	$T_g$ <sup>d</sup> (°C)
1	<b>3a</b> (SPh)	0.23	30.9	6.8	66.6
2	<b>3g</b> (SMe)	2.03	43.9	25.6	109.3
3	<b>3h</b> (S <sup>i</sup> Pr)	0.23	31.3	13.7	58.1
4	<b>3j</b> (SC <sub>8</sub> H <sub>17-n</sub> )	1.48	38.7	34.4	88.4
5	<b>3k</b> (SC <sub>18</sub> H <sub>37-n</sub> )	1.32	36.2	26.2	— <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Polymerization conditions: precat. (4  $\mu$ mol), 15 min, MMAO-4, Al/Ti = 500 (molar ratio),  $P_{\text{ethylene}}$  = 0.1 MPa, total volume (45.8 mL), 50 °C, NBE: 20 mmol; <sup>b</sup> Determined by <sup>13</sup>C-NMR; <sup>c</sup> By GPC relative to polystyrene standard; <sup>d</sup> Determined by DSC; <sup>e</sup> Not observed

**Table 12** Copolymerization of ethylene with DCPD catalyzed by **3**/MMAO<sup>a</sup>

Entry	Precat. (SA)	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol(Ti)·h·atm)	Incorp. <sup>b</sup> (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>	$T_g$ (°C)
1	<b>3a</b> (SPh)	0.10	20.0	12.1	53.8
2	<b>3g</b> (SMe)	0.82	20.2	7.6	47.0
3	<b>3h</b> (S <sup>i</sup> Pr)	0.18	17.1	8.7	29.1
4	<b>3j</b> (SC <sub>8</sub> H <sub>17-n</sub> )	0.57	19.7	7.2	50.8
5	<b>3k</b> (SC <sub>18</sub> H <sub>37-n</sub> )	0.62	20.7	7.4	49.7

<sup>a</sup> Polymerization conditions: precat. (12  $\mu$ mol), 10 min, MMAO-4, Al/Ti = 500 (molar ratio),  $P_{\text{ethylene}}$  = 0.1 MPa, total volume (30 mL), 50 °C, DCPD: 10 mmol; <sup>b</sup> Determined by <sup>13</sup>C-NMR; <sup>c</sup> By GPC relative to polystyrene standard

**Scheme 9** Epoxidation of double bonds in ethylene/DCPD copolymer

42.2 mol%<sup>[131]</sup>. 含有大位阻叔丁基硫醚边臂的配合物**3i**活性最低, 所得共聚物中CPE的含量也最低. 正烷基硫醚为边臂的配合物具有中等至高活性 ( $0.14 \times 10^6 \sim 0.23 \times 10^6$  g/mol(Ti)·h·atm), CPE的插

入率处于12.2 mol% ~ 14.5 mol%之间(表13). <sup>13</sup>C-NMR分析表明共聚物中同时存在孤立的CPE片段和2种单体交替的CPE-E-CPE片段. 其中E-CPE交替的片段中CPE是 *cis*-1,2-插入(enchained), 形成 *m* 构型, 且CPE的插入率越高CPE-E-CPE片段的含量越高. 例如, CPE的插入率为5.5 mol%时, 共聚物中仅能观察到孤立的CPE; 当CPE含量增加至42.2 mol%时, CPE-E-CPE片段成为共聚物中CPE主要的存在形式(图2和3).

**Table 13** Copolymerization of ethylene/CPE catalyzed by **3**/MMAO<sup>a</sup>

Entry	Precat. (SA)	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol(Ti)·h·atm)	Incorp. <sup>b</sup> (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>	PDI <sup>c</sup>	$T_m$ (°C)
1	<b>3g</b> (SMe)	0.14	11.2	4.1	2.1	
2	<b>3h</b> (S <sup>i</sup> Pr)	0.24	3.3	3.8	3.6	111.3
3	<b>3j</b> (SC <sub>8</sub> H <sub>17-n</sub> )	0.22	13.4	2.0	2.9	104.1
4	<b>3k</b> (SC <sub>18</sub> H <sub>37-n</sub> )	0.23	14.5	2.1	2.9	103.0
5	<b>3i</b> (S <sup>t</sup> Bu)	0.02	< 1.0	5.5	2.1	124.0

<sup>a</sup> Polymerization conditions: precat. (15  $\mu$ mol), 30 min, MMAO-4, Al/Ti = 500 (molar ratio),  $P_{\text{ethylene}}$  = 0.1 MPa, total volume (25 mL), 50 °C, CPE: 50 mmol; <sup>b</sup> Determined by <sup>13</sup>C-NMR; <sup>c</sup> By GPC relative to polystyrene standard

与配合物**3**相比, 配合物**5**能够更好地催化乙烯与CPE共聚合. 共单体起始浓度相当时, 使用**5**作为主催化剂可以有更多的环状共单体插入至

聚乙烯链中(表14). 以NBE为例, 在条件相同的情况下, **5b**和**3i**含有相同的SP<sup>r</sup>边臂基团, 但是二者催化乙烯与NBE共聚合时NBE的插入率分

别为44.2 mol%和29.8 mol%. 在乙烯与其他环烯烃如CPE和DCPD共聚合中可以观察到类似的结果.

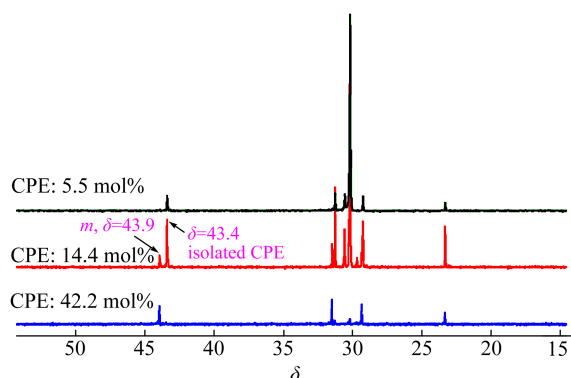


Fig. 2  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of E/CPE

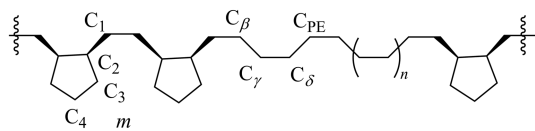


Fig. 3 Structure of E/CPE copolymer

## 2.4 乙烯与极性单体的共聚合

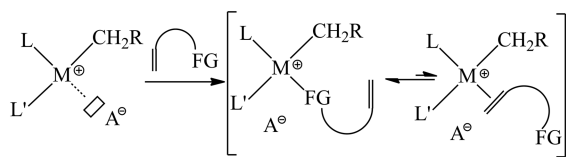
乙烯与极性单体共聚合是实现聚乙烯官能团化和功能化、改善聚烯烃黏附性、着色性、与其它材料复合时的相容性等性能最直接的途径, 长期以来备受学术界和企业界的关注<sup>[76-100]</sup>. 然而由于催化物种的亲电性使得该类共聚合很容易发生催化物种与极性基团的配位作用, 导致催化剂中毒从而失去和碳碳双键配位的能力(示意图10).

目前采用的主要策略是用后过渡金属催化剂, 特别是亲电性很弱的钪催化剂实现这类共聚合<sup>[76, 78-82, 84, 85, 87-94, 96-98]</sup>, 如二亚胺钪催化剂、膦-磺酸钪类催化剂, 在助催化剂的作用下, 丙烯酸甲酯(MA)、丙烯腈、醋酸乙烯酯(VAc)和烯基醚(VE)等均能够以较好的插入率实现共聚合, 但是由于链行走(chain-walking)的存在, 使用二亚胺钪类催化剂时得到的共聚物中极性基团往往处于支链的末端. 最近的研究表明使用膦-磺酸钪

Table 14 Comparison of **5b** with **31** in the copolymerization of ethylene/CPE (or NBE)<sup>a</sup>

Entry	Comonomer (mol/L)	Cat.	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol(Ti)·h·atm)	Incorp. <sup>b</sup> (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>	PDI <sup>c</sup>
1	CPE (2.0)	<b>5b</b>	1.6	12.8	7.2	1.6
2		<b>31</b>	1.0	4.3	10.1	1.8
3	NBE (0.4)	<b>5b</b>	5.6	44.2	15.8	1.6
4		<b>31</b>	19.4	29.8	31.3	1.7

<sup>a</sup> Polymerization conditions: precat. (12  $\mu\text{mol}$ ), 30 min, MMAO-4, Al/Ti = 1000 (molar ratio),  $P_{\text{ethylene}} = 0.1$  MPa, toluene (50 mL), 30  $^{\circ}\text{C}$ ; <sup>b</sup> Determined by  $^{13}\text{C}$ -NMR; <sup>c</sup> By GPC relative to polystyrene standard



Scheme 10 Interaction between polar group and catalytic species causing the deactivation of catalyst

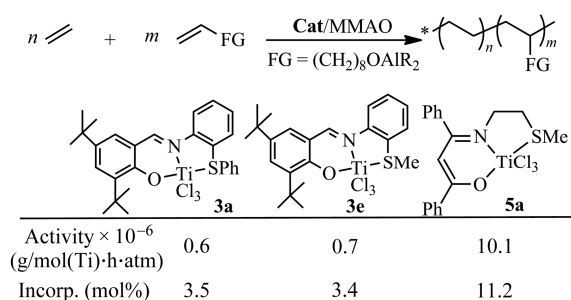
类催化剂可以克服这一问题, 实现催化剂极性基团直接与聚乙烯主链连接. 总体上除了极少数例子<sup>[85]</sup>, 后过渡金属催化剂活性偏低.

另一种策略是使用前过渡金属催化剂, 但需要对极性基团预保护. 采用这一策略局限性也很明显, 一方面极性单体基本上只适用于 $\omega$ -烯醇等, 另一方面很难在获得高催化活性的同时保持满意的插入率. 特别是钛类催化剂, 由于活性中心是强Lewis酸性, 仅有 $[\text{Cp}^*\text{Si}(\text{Me})_2\text{NBu}^*] \text{TiCl}_2 (\text{Cp}^*$

$= \text{C}_5\text{Me}_5)$ <sup>[100]</sup>和FI催化剂被用于催化乙烯与极性单体共聚合的报道. 其中Fujita利用bis(salicylaldeminato)-titanium complex (Ti-FI)<sup>[95]</sup>和干甲基铝氧烷(dried methylalumoxane, DMAO)可催化乙烯与结构较特殊的hex-5-enylacetate的共聚合, 活性中等. 其特点是在极性单体用量超过DMAO的情况下还可以达到 $1.5 \times 10^4$  g/mol (Ti)·h·atm的活性和3.20 mol%的插入率.

我们在研究中发现配合物**3**和**5**对空气的容忍性较好, 因此尝试了该类配合物在乙烯与极性单体共聚合中的应用<sup>[132-134]</sup>. 研究发现以**3a**/MMAO为催化剂、 $t\text{Bu}_3\text{Al}$ 为极性基团保护试剂, 可以 $6.0 \times 10^5$  g/mol(Ti)·h·atm的活性和3.5 mol%的插入率实现9-癸烯-1-醇与乙烯的共聚合. **5a**表现出更高的活性( $1.01 \times 10^7$  g/mol(Ti)·h·atm), 而

且可以获得高的插入率(11.2 mol%), 这可能与该类配体给电子能力强, 降低了Ti(IV)中心的Lewis酸性有关(示意图11).



**Scheme 11** Copolymerization of ethylene with 9-decen-1-ol pretreated with  $t\text{-Bu}_3\text{Al}$

研究表明, 乙烯/9-癸烯-1-醇共聚合的活性和共单体插入率同样受边臂性质的影响(示意图12). 同样的反应条件下, 含-OMe边臂的催化剂活性比较高( $3 \times 10^5$  g/mol(Ti)·h·atm), 插入率为6.2 mol%; 含四氢吡咯基边臂的催化剂则完全没有活性; 含硫醚和膦边臂均能够使催化剂表现出高活性. 同样条件下使用[O-NO]TiCl<sub>3</sub>得到的共聚物分子量最高<sup>[132]</sup>.

SA	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol·h·atm)	Incorp. (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$
SMe	1.5	8.8	5.6
OMe	0.3	6.2	17.7
PPh <sub>2</sub>	2.1	4.1	2.9
N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	—	—	—

**Scheme 12** Influence of SA group on the copolymerization of E/9-decen-1-ol

与乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚合相似, 边臂位阻也明显影响聚合活性和插入率. 在配位原子相同的情况下, 9-癸烯-1-醇的插入率随边臂位阻增大而逐

渐降低. 例如, 尽管**5a**~**5c**催化乙烯/9-癸烯-1-醇共聚合活性相当( $3.3 \times 10^6 \sim 4.4 \times 10^6$  g/mol(Ti)·h·atm), 但是插入率却依次降低: **5a** (SMe) > **5b** (SPR<sup>n</sup>) > **5c** (SPR<sup>r</sup>) (6.4 mol% ~ 3.6 mol%). 配体骨架上电子效应影响较小, 配合物**5i**表现出最高活性( $5.6 \times 10^6$  g/mol(Ti)·h·atm)和最优的插入率(4.8 mol%), 进一步降低催化剂用量, **5i**催化乙烯/9-癸烯-1-醇共聚合活性提高至 $1.3 \times 10^8$  g/mol(Ti)·h·atm, 同时插入率达到3.3 mol%. 亚胺骨架为4-三氟甲基苯基取代时, 催化活性依旧高达 $5.1 \times 10^6$  g/mol(Ti)·h·atm. 羰基碳上取代基团为4-三氟甲基苯基时活性有所降低, 为 $3.3 \times 10^6$  g/mol(Ti)·h·atm<sup>[132]</sup>. 相同条件下, 文献报道的催化剂*rac*-ethene bis(indenyl) zirconium dichloride催化乙烯/9-癸烯-1-醇共聚合活性只能达到 $1.0 \times 10^6$  g/mol(Zr)·h·atm, 插入率2.2 mol% (示意图13).

	5i	5h	5o	
Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol·h·atm)	5.6	5.1	3.3	1.0
Incorp. (mol%)	4.8	4.1	2.7	2.2
$M_w \times 10^{-4}$	1.9	2.6	7.0	14.3
PDI	2.9	2.6	2.5	4.4

**Scheme 13** Comparison of catalysts on the copolymerization of E/9-decen-1-ol

除了9-癸烯-1-醇, 该类催化剂还可以催化其他极性单体与乙烯的共聚合. 如表15中所示, 在**5a**/MMAO的作用下, 4-戊烯-1-醇以 $2.8 \times 10^6$  g/mol(Ti)·h·atm的高活性和1.4 mol%的插入率实现与乙烯的共聚合(entry 1). 含硅醚基团和胺基的烯烃单体不需要 $t\text{-Bu}_3\text{Al}$ 的预处理, 可以直接参

**Table 15** Copolymerization of ethylene/polar vinyl comonomers catalyzed by **5a**/MMAO<sup>a</sup>

Entry	FG (mmol)	Al/Ti (molar ratio)	Activity $\times 10^{-6}$ (g/mol(Ti)·h·atm)	Incorp. <sup>b</sup> (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>
1 <sup>d</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH (5)	1000	2.8	1.4	4.7
2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OTBS(5)	1000	1.5	2.9	—
3	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NPr <sup>r</sup> <sub>2</sub> (5)	3000	2.8	1.9	—
4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OTBS (5) <sup>e</sup>	3000	0.9	1.8	8.9
5 <sup>f</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CO <sub>2</sub> H (5)	1000	5.7	2.5	0.3
6 <sup>f, g</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CO <sub>2</sub> Me (5)	1000	0.4	1.3	2.9

<sup>a</sup> Polymerization conditions: **5a** (3.5  $\mu\text{mol}$ ), 5 min, 40 °C, toluene (50 mL); <sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR; <sup>c</sup> By GPC;

<sup>d</sup> Comonomer was pretreated with Al<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (6 mmol); <sup>e</sup> TBS = tert-butyldimethylsilyl; <sup>f</sup> Comonomer was pretreated with Al<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (11 mmol); <sup>g</sup> 10 min

与和乙烯的共聚合(entries 2 ~ 4). 特别是, 即使极性单体 *tert*-butyl(dec-9-enyloxy)di-methylsilane 用量高于体系中MMAO量(5 mmol/3.5 mmol), 依然可以取得  $1.5 \times 10^6$  g/mol(Ti)·h·atm的高活性和2.9 mol%的插入率(entry 2). 此外, 含羧基和酯基的 $\alpha$ -烯炔也能和乙烯发生共聚合. 例如, 乙烯/10-十一碳烯酸的共聚合活性可以高达  $5.7 \times 10^6$  g/mol(Ti)·h·atm, 单体插入率为2.5 mol% (entry 5). 10-十一碳烯酸甲酯与乙烯的共聚合活性可以达到  $4 \times 10^5$  g/mol(Ti)·h·atm, 单体的插入率1.3 mol% (entry 6).

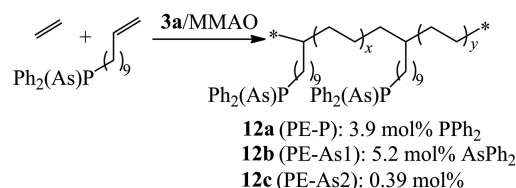
### 3 聚合物的应用

#### 3.1 乙烯与极性单体共聚合在有机合成中的应用

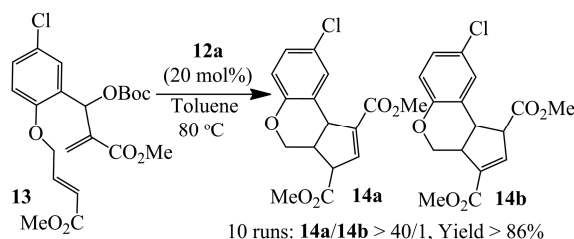
乙烯与极性单体共聚合为有机催化剂负载于惰性的聚乙烯链上提供了一种方便可行的途径. 例如, 在 **3a**/MMAO 的作用下, 含  $\text{PPh}_2$ -或  $\text{AsPh}_2$ -基团的 $\alpha$ -烯炔与乙烯的共聚合, 可以方便地将有机膦和胂负载在聚乙烯上(示意图14)<sup>[134]</sup>.

研究发现, 聚乙烯负载的含膦化合物**12**可以高效、高选择性催化形式[3 + 2]环加成反应(示意图15). 该反应用三丁基膦作为催化剂可以顺利发生. 但是前期的研究发现, 在反应结束、后处理的过程中, 体系中残留的三丁基膦很容易引起

产物的异构化, 2种异构体(**14a/14b**)的比例为1.6/1.0, 因此反应很难得到单一产物. 为了抑制该异构化, 必须在反应结束后立刻向体系中加入20%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液氧化三丁基膦. 我们发现, 当使用**12a**代替三丁基膦作为催化剂时则可以完全避免使用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液, 只需在反应结束后将反应体系降至室温, 催化剂**12a**即会从体系中完全析出, 从而实现“均相反应异相分离”, 同时避免了产物的异构化. 研究表明, **12a**至少可以回收利用10次, 而环加成反应的产率几乎不受影响.

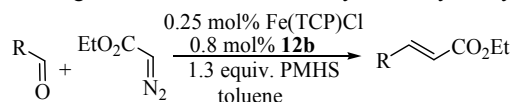


Scheme 14 Preparation of PE supported by catalyst **12**



Scheme 15 Cycloaddition reaction catalyzed by **12a**

Table 16 Wittig reaction of aromatic aldehydes catalyzed by **12b**<sup>a</sup>

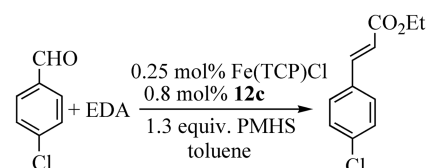


Entry	R	Yield <sup>b</sup> (%)	Entry	R	Yield <sup>b</sup> (%)
1	Ph	99	15	3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94
2	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95	16	1-Naphthyl	100
3	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	98	17	2-Furyl	98
4	2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	100	18	PhCH=CH	96
5	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	99	19	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	97
6	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	99	20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )CH	98
7	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96	21	Cyclohexyl	98
8	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	100	22	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	94
9	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	99	23	BnO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	93
10	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	98			
11	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	99	24		87 <sup>c</sup>
12	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	98			
13	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	99	25		99 <sup>d</sup>
14	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	97			

<sup>a</sup> Aldehyde (3.0 mmol), Fe(TCP)Cl (0.007 mmol), PMHS (polymethylhydrosiloxane, 3.9 mmol), ethyl diazoacetate (4.8 mmol), **12b** (0.024 mmol), 110 °C, toluene (3.0 mL); <sup>b</sup> E/Z > 99/1; <sup>c</sup> 100% ee; <sup>d</sup> 94% ee

聚乙烯负载的砷催化剂 **12b**<sup>[133]</sup> 也可以用作高效的类 Wittig 反应催化剂. 研究发现, 仅需极低的用量 (0.8 mol%) 就可以高效催化醛的烯基化反应, 而且无论是缺电子芳香醛还是富电子的芳香醛均可以超过 94% 的产率转化为 1,2-二取代的烯炔 (表 16). **12c** (As 含量 0.39 mol%) 同样也可以高效地用于 Wittig 反应, 即使回收利用 5 次后依然如此 (表 17).

**Table 17** **12c** as a recoverable and reusable catalyst for Wittig reaction<sup>a</sup>

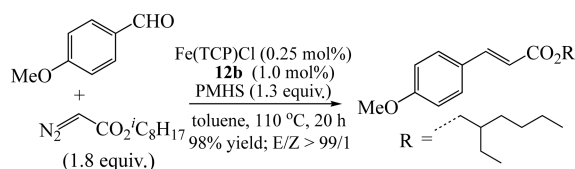


Run	Yield (%)	E/Z	Run	Yield (%)	E/Z
1	100	> 99/1	4	96	> 99/1
2	99	> 99/1	5	98	> 99/1
3	94	> 99/1			

<sup>a</sup> Aldehyde (3.0 mmol), Fe(TCP)Cl (0.007 mmol), PMHS (3.9 mmol), ethyl diazoacetate (4.8 mmol), **12c** (0.8 mol%), 110 °C, toluene (3.0 mL), 20 h

该类催化剂非常稳定, 而且该催化剂用量可以进一步降低至 0.05 mol%<sup>[133]</sup>. 此外, 利用该类负载型催化剂还首次实现了惰性酮的催化烯基化反应, 即使惰性的二苯基酮和 5-己烯-酮也能够分别以 64% 和 83% 的产率实现烯基化 (表 18). 因此, 该方法为高立体选择性地合成 1,2-双取代烯炔、1,1,2-三取代烯炔和 1,1,2,2-四取代烯炔提供了理想的途径.

应用该方法我们顺利实现了 (E)-Heptan-3-yl 3-(4-methoxyphenyl) acrylate 的合成<sup>[133]</sup>, 这是防晒霜中经常使用的一类吸收紫外光的有效成分. **12b** (1.0 mol%) 作为催化剂, 反应产率可以达到 98% (示意图 16).



**Scheme 16** Synthesis of (E)-heptan-3-yl-3-(4-methoxyphenyl) acrylate catalyzed by **12b**

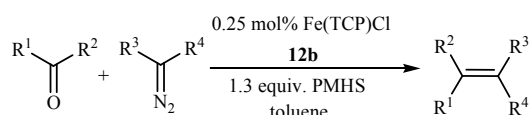
这些结果表明, 聚乙烯负载的催化剂可以实现均相反应异相分离, 而且兼具价廉、可回收利用、合成方便和催化剂负载量可调等优点, 有望发展为一类具有潜在应用价值的催化剂载体材料.

### 3.2 新型催化剂在超高分子量聚乙烯(UHMWPE)制备中的应用

UHMWPE 一般是指分子量超过  $1.5 \times 10^6$  的聚乙烯. 与普通聚乙烯相比, 其具有优异的耐冲击性能、耐磨性能以及耐低温性能, 但是由于材料极低的临界剪切速率和极高的熔体黏度, UHMWPE 的加工成型非常困难. 我们在研究中发现利用所发展的钛催化剂经负载化后可以高活性地制备 UHMWPE<sup>[135]</sup>, 催化剂稳定性完全满足淤浆聚合生产工艺的需求. 特别值得一提的是与市售的同类产品相比, 用新催化剂所制备的 UHMWPE 树脂具有更低的支化度和更好的挤出加工等性能, 在管材料和凝胶纺丝等领域具有广泛的应用前景, 已与企业合作实现了工业化应用.

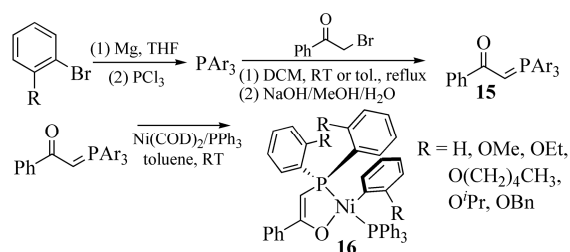
## 4 SHOP 类型催化剂

除了钛类聚烯烃催化剂, 我们还将边臂策略应用到 SHOP 类型催化剂的结构改造, 设计合成了配合物 **16** (示意图 17, 上)<sup>[136]</sup>. 分子结构分析表明, 配合物 **16** 中 Ni(II) 和 O(R) 之间的距离 (2.985 Å) 小于 Ni(II) 和 O 的范德华半径之和 (3.15 Å), 表明边臂和金属中心 Ni(II) 之间存在着相互作用, 这一作用有可能提高催化剂的稳定性进而提高表观聚合活性. 与预期一致, 引入边臂烷氧基也明显提高催化剂活性 (示意图 17, 下). 例如, 与没有取代基的催化剂相比, 引入甲氧基为边臂, 在 1.0 MPa 乙烯、60 °C 下聚合 1 h 活性增加为原来的近 4 倍 ( $1.04 \times 10^5$  g/mol·h 增长为  $3.96 \times 10^5$  g/mol·h). 同样条件下, 用 OEt 代替 OMe 可以将活性进一步提高至  $7.28 \times 10^5$  g/mol·h, 而采用更大位阻的 OPr<sup>i</sup> 可以得到最高活性  $2.11 \times 10^6$  g/mol·h. 边臂烷氧基的引入也提高了催化剂的稳定性. 例如, 引入长链正戊氧基后, 即使在 1.0 MPa 和 60 °C 条件下, 乙烯聚合 4 h 催化剂的活性也没有降低, 这与经典的 SHOP 催化剂有明显差别.

**Table 18** Wittig reaction of ketones catalyzed by **12b**<sup>a</sup>

Entry	Substrate	Product	Yield (%)	E/Z <sup>b</sup>
1			97	> 99/1
2			94 <sup>c</sup>	93/7
3			98 <sup>c</sup>	95/5
4			98	—
5			84 <sup>d</sup>	—
6			95	—
7			85 <sup>d</sup>	—
8			93 <sup>e</sup>	—
9			81 <sup>f</sup>	60/40
10			83 <sup>f</sup>	63/37
11			81 <sup>f</sup>	83/17
12			64 <sup>g</sup>	—

<sup>a</sup> Ketone (3.0 mmol), **12b** (0.06 mmol), Fe(TCP)Cl (0.007 mmol), PMHS (polymethylhydrosiloxane, 3.9 mmol,  $M_n = 1700 - 3200$ ), 110 °C, toluene (3.0 mL); <sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR; <sup>c</sup> **12b** (0.03 mmol); <sup>d</sup> **12b** (0.12 mmol); <sup>e</sup> **12b** (0.09 mmol); <sup>f</sup> **12b** (0.12 mmol); <sup>g</sup> **12b** (0.24 mmol)



R	H	OMe	OEt	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	O'Pr
Activity × 10 <sup>-5</sup> (g/mol·h)	1.04	3.96	7.28	4.12	21.06

**Scheme 17** Synthesis of complexes **16**, and **16**/MMAO catalyzed ethylene polymerization results

## 5 总结与展望

聚烯烃催化剂技术是聚烯烃工业的核心。如何高效设计和改造聚烯烃催化剂，发展聚烯烃高性能化/差异化的聚烯烃催化剂技术是相关工业界和学术界共同关注的问题。本文总结了以钛和镍催化剂等为模型，基于“边臂”策略设计和改造烯烃聚合催化剂的系列研究工作。发现装载的边臂基团对配合物催化剂的配位模式、配合物的稳定性，对乙烯均聚活性以及乙烯与 $\alpha$ -烯烃、环烯烃以及极性单体共聚合的活性和对聚烯烃的

结构与性能均有显著的影响. 研究揭示了边臂效应的机制, 发现边臂基团是通过它调节催化中心的形状和电子特性实现对催化物种性质的控制与调节, 从而调控烯烃聚合活性和聚烯烃结构与性能. 这些发现对设计和发现聚烯烃结构可

控性的催化剂提供了一条新的思路. 未来我们的工作重点将利用该策略发展原子转移自由基聚合(ATRP)的立构规整性控制和聚乙烯拓扑结构控制的新型聚合催化剂等.



**作者简介:** 唐勇, 男, 1964年9月生. 博士, 中国科学院上海有机化学研究所研究员. 1986年于四川师范大学获得学士学位, 1993年于中国科学院上海有机化学研究所获得硕士学位, 1996年于中国科学院上海有机化学研究所获得博士学位. 主要从事有机合成与高分子化学中的选择性控制与催化的基本问题研究, 特别是不对称催化和烯烃催化剂的设计、合成及烯烃可控性聚合. 2002年获国家杰出青年科学基金, 2012年获国家自然科学基金二等奖(第一完成人), 2015年增选为中国科学院院士.

## REFERENCES

- 1 Alt H G, Licht E H, Licht A I, Schneider K J. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(1): 2 – 17
- 2 Tritto I, Boggioni L, Ferro D R. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(1-2): 212 – 241
- 3 Xie Z. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(1-2): 259 – 272
- 4 Bochmann M. *J Organomet Chem*, 2004, 689(24): 3982 – 3998
- 5 Lin S, Waymouth R M. *Acc Chem Res*, 2002, 35(9): 765 – 773
- 6 Kaminsky W, Laban A. *Appl Catal A-General*, 2001, 222(1-2): 47 – 61
- 7 Hlatky G G. *Coord Chem Rev*, 1999, 181(1): 243 – 296
- 8 Green J C. *Chem Soc Rev*, 1998, 27: 263 – 272
- 9 Bochmann M. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1996, (3): 255 – 270
- 10 Brintzinger H H, Fischer D, Mulhaupt R, Rieger B, Waymouth R M. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1995, 34(11): 1143 – 1170
- 11 Reddy S S, Sivaram S. *Prog Polym Sci*, 1995, 20(2): 309 – 367
- 12 Guo L, Chen C. *Sci China Chem*, 2015, 58(11): 1663 – 1673
- 13 Nakamura A, Anselment T M J, Claverie J, Goodall B, Jordan R F, Mecking S, Rieger B, Sen A, van Leeuwen P W N M, Nozaki K. *Acc Chem Res*, 2013, 46(7): 1438 – 1449
- 14 Redshaw C, Tang Y. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(12): 4484 – 4510
- 15 Makio H, Terao H, Iwashita A, Fujita T. *Chem Rev*, 2011, 111(3): 2363 – 2449
- 16 Chen E Y X. *Chem Rev*, 2009, 109(11): 5157 – 5214
- 17 Nakamura A, Ito S, Nozaki K. *Chem Rev*, 2009, 109(11): 5215 – 5244
- 18 Boardman B M, Bazan G C. *Acc Chem Res*, 2009, 42(10): 1597 – 1606
- 19 Makio H, Fujita T. *Acc Chem Res*, 2009, 42(10): 1532 – 1544
- 20 Boen N K, Hillmyer M A. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 267 – 275
- 21 Yoshida Y, Matsui S, Fujita T. *J Organomet Chem*, 2005, 690(20): 4382 – 4397
- 22 Furuyama R, Saito J, Ishii S, Makio H, Mitani M, Tanaka H, Fujita T. *J Organomet Chem*, 2005, 690(20): 4398 – 4413
- 23 Gibson V C, Spitzmesser S K. *Chem Rev*, 2003, 103(1): 283 – 316
- 24 Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(3): 534 – 540
- 25 Coates G W. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1223 – 1252
- 26 Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(4): 428 – 447
- 27 Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1169 – 1204
- 28 Suttill J A, Shaw M F, McGuinness D S, Gardiner M G, Evans S J. *Dalton Trans*, 2013, 42(25): 9129 – 9138
- 29 Khaibunsongserm S, Hormnirun P, Nanok T, Jongsomjit B, Praserttham P. *Polymer*, 2013, 54(13): 3217 – 3222
- 30 Makio H, Ochiai T, Tanaka H, Fujita T. *Adv Synth Catal*, 2010, 352(10): 1635 – 1640



- 31 Suzuki Y, Kinoshita S, Shibahara A, Ishii S, Kawamura K, Inoue Y, Fujita T. *Organometallics*, 2010, 29(11): 2394 – 2396
- 32 Michiue K, Onda M, Tanaka H, Makio H, Mitani M, Fujita T. *Macromolecules*, 2008, 41(17): 6289 – 6291
- 33 Xu T, Mu Y, Gao W, Ni J, Ye L, Tao Y. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(8): 2236 – 2237
- 34 Saito J, Mitani M, Matsui S, Tohi Y, Makio H, Nakano T, Tanaka H, Kashiwa N, Fujita T. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203(1): 59 – 65
- 35 Matsui S, Mitani M, Saito J, Tohi Y, Makio H, Matsukawa N, Takagi Y, Tsuru K, Nitabaru M, Nakano T, Tanaka H, Kashiwa N, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(28): 6847 – 6856
- 36 Yoshida Y, Matsui S, Takagi Y, Mitani M, Nakano T, Tanaka H, Kashiwa N, Fujita T. *Organometallics*, 2001, 20(23): 4793 – 4799
- 37 Li G, Lamberti M, Roviello G, Pellicchia C. *Organometallics*, 2012, 31(19): 6772 – 6778
- 38 Kulangara S V, Jabri A, Yang Y, Korobkov I, Gambarotta S, Duchateau R. *Organometallics*, 2012, 31(17): 6085 – 6084
- 39 Reybuck S E, Lincoln A L, Ma S, Waymouth R M. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2552 – 2558
- 40 Li X F, Dai K, Ye W P, Pan L, Li Y S. *Organometallics*, 2004, 23(6): 1223 – 1230
- 41 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
- 42 Daniele S, Hitchcock P B, Lappert M. F, Merle P G. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, 13 – 19
- 43 Goodman J T, Schrock R R. *Organometallics*, 2001, 20(24): 5205 – 5211
- 44 Jin X, Novak B M. *Macromolecules*, 2000, 33(17): 6205 – 6207
- 45 Schrock R R, Schattenmann F, Aizenberg M, Davis W M. *Chem Commun*, 1998, 2:199 – 200
- 46 Schrock R R, Baumann R, Reid S M, Goodman J T, Stumpf R, Davis W M. *Organometallics*, 1999, 18(18): 3649 – 3670
- 47 Lee C H, La Y H, Park S J, Park J W. *Organometallics*, 1998, 17(17): 3648 – 3655
- 48 Baumann R, Schrock R R. *J Organomet Chem*, 1998, 557(1): 69 – 79
- 49 Mack H, Eisen M S. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1998, 917 – 922
- 50 Volkis V, Shmulinson M, Averbuj C, Lisovskii A, Edelmann F T, Eisen M S. *Organometallics*, 1998, 17(15): 3155 – 3157
- 51 Baumann R., Davis W M, Schrock R R. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(16): 3830 – 3831
- 52 Fuhrmann H, Brenner S, Arndt P, Kempe R. *Inorg Chem*, 1996, 35(23): 6742 – 6745
- 53 Scollard J D, McConville D H, Payne N C, Vittal J J. *Macromolecules*, 1996, 29(15): 5241 – 5243
- 54 Scollard J D, McConville D H. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(41): 10008 – 10009
- 55 Wei J, Hwang W, Zhang W, Sita L R. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(6): 2132 – 2135
- 56 Gao H Y, Hu H B, Zhu F M, Wu Q. *Chem Commun*, 2012, 48(27): 3312 – 3314
- 57 He L P, Hong M, Li B X, Liu J Y, Li Y S. *Polymer*, 2010, 51(19): 4336 – 4339
- 58 Edson J B, Wang Z, Kramer E J, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(14): 4968 – 4977
- 59 Rose J M, Cherian A E, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(17): 4186 – 4187
- 60 Camacho D, Guan Z. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2544 – 2546
- 61 Tanaka H, Fujita T. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1546 – 1552
- 62 Nakayama Y, Saito J, Bando H, Fujita T. *Macromol Chem Phy*, 2005, 206: 1847 – 1852
- 63 Mitani M, Furuyama R, Mohri J, Saito J, Ishill S, Terao H, Kashiwa N, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(27): 7888 – 7889
- 64 Mitani M, Mohri J I, Yoshida Y, Saito J, Ishii S, Tsuru K, Matsui S, Furuyama R, Nakano T, Tanaka H, Kojoh S I, Matsugi T, Kashiwa N, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(13): 3327 – 3336
- 65 Tian J, Hustad P D, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(21): 5134 – 5135
- 66 Saito J, Mitani M, Mohri J, Yoshida Y, Mastui S, Ishii S, Kojoh S, Kashiwa N, Fujita T. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(15): 2918 – 2920
- 67 Drent E, van Dijk R, van Ginkel R, van Oort B, Pugh R I. *Chem Commun*, 2002, 7: 744 – 745
- 68 Younkin T R., Connor E F, Henderson J I, Friedrich S K, Grubbs R H, Bansleben D A. *Science*, 2000, 287, 460 – 462
- 69 Guan Z, Cotts P M, McCord E F, McLain S J. *Science*, 1999, 283, 2059 – 2062
- 70 Wang C M, Friedrich S, Younkin T R, Li R T, Grubbs R H, Bansleben D A, Day M W. *Organometallics*, 1998, 17(15): 3149 – 3151
- 71 Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(1): 267 – 268
- 72 Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(23): 6414 – 6415
- 73 Small B L, Brookhart M, Bennett A M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(16): 4049 – 4050

- 74 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 – 850
- 75 Small B L, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(28): 7143 – 7144
- 76 Wada S, Jordan R F. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(7): 1820 – 1824
- 77 Chen M, Chen C. *ACS Catal*, 2017, 7(2): 1308 – 1312
- 78 Chen Z, Liu W, Daugulis O, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(49): 16120 – 16129
- 79 Dai S, Zhou S, Zhang W, Chen C. *Macromolecules*, 2016, 49(23): 8855 – 8862
- 80 Jian Z, Falivene L, Boffa G, Sánchez S O, Caporaso L, Grassi A, Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(46): 14378 – 14383
- 81 Dai S, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(42): 13281 – 13285
- 82 Ota Y, Ito S, Kobayashi M, Kitade S, Sakata K, Tayano T, Nozaki K. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(26): 7505 – 7509
- 83 Tao W J, Nakano R, Ito S, Nozaki K. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(8): 2835 – 2839
- 84 Chen M, Yang B, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(51): 15520 – 15524
- 85 Dai S Y, Sui X L, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(34): 9948 – 9953
- 86 Wang X Y, Wang Y X, Li Y S, Pan L. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 1991 – 1998
- 87 Carrow B P, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(21): 8802 – 8805
- 88 Daigle J C, Piche L, Claverie J P. *Macromolecules*, 2011, 44(7): 1760 – 1762
- 89 Ito S, Kanazawa M, Munakata K, Kuroda J I, Okumura Y, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(5): 1232 – 1235
- 90 Rünzi T, Fröhlich D, Mecking S. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(50): 17690 – 17691
- 91 Shen Z, Jordan R F. *Macromolecules*, 2010, 43(21): 8706 – 8708
- 92 Guironner D, Roesle P, Rünzi T, Göttker-Schnetmann I, Mecking S. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(2): 422 – 423
- 93 Ito S, Munakata K, Nakamura A, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(41): 14606 – 14607
- 94 Popeney C S, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(34): 12384 – 12393
- 95 Terao H, Ishii S, Mitani M, Tanaka H, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(52): 17636 – 17637
- 96 Popeney C S, Camacho D H, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(33): 10062 – 10063
- 97 Luo S, Vela J, Lief G R, Jordan R F. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(29): 8946 – 8947
- 98 Kochi T, Noda S, Yoshimura K, Nakamura A, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(29): 8948 – 8949
- 99 Weng W, Shen Z, Jordan R F. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(50): 15450 – 15451
- 100 Marques M M, Correia S C, Ascenso J R, Ribeiro A F G, Gomes P T, Dias A R, Foster P, Rausch M D, Chien J C W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(14): 2457 – 2469
- 101 Popeney C S, Guan Z. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4091 – 4397
- 102 Camacho D H, Salo E V, Ziller J W, Guan Z. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(14): 1821 – 1825
- 103 Chen G, Ma X S, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(22): 6697 – 6704
- 104 Guan Z. *Chem Eur J*, 2002, 8(14): 3086 – 3092
- 105 Liao S, Sun X L, Tang Y. *Acc Chem Res*, 2014, 47(8): 2260 – 2272
- 106 Sun X L, Tang Y. *Acc Chem Res*, 2008, 41(8): 937 – 948
- 107 Zhou J, Tang Y. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 664 – 676
- 108 Liu Q J, Wang L, Kang Q K, Zhang X P, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(32): 9220 – 9223
- 109 Hu J L, Feng L W, Wang L, Xie Z, Tang Y, Li X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(40): 13151 – 13154
- 110 Kang Q K, Wang L, Liu Q J, Li J F, Tang Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(46): 14594 – 14597
- 111 Xiong H, Xu H, Liao S, Xie Z, Tang Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(21): 7851 – 7854
- 112 Xu H, Qu J P, Liao S, Xiong H, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(14): 4004 – 4007
- 113 Zhou Y Y, Li J, Ling L, Liao S H, Sun X L, Li Y X, Wang L J, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(5): 1452 – 1456
- 114 Zhou Y Y, Wang L J, Li J, Sun X L, Tang Y. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(22): 9066 – 9069
- 115 Li J, Liao S H, Xiong H, Zhou Y Y, Sun X L, Zhang Y, Zhou X G, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(35): 8838 – 8841
- 116 Deng C, Wang L J, Zhu J, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(46): 11620 – 11623
- 117 Zhou J L, Liang Y, Deng C, Zhou H, Wang Z, Sun X L, Zheng J C, Yu Z X, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(34): 7874 – 7878
- 118 Cao P, Deng C, Zhou Y Y, Sun X L, Zheng J C, Xie Z, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(26): 4463 – 4466
- 119 Kang Y B, Sun X L, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(21), 3918 – 3921
- 120 Wang C, Ma Z, Sun X L, Gao Y, Guo Y H, Tang Y, Shi L P. *Organometallics*, 2006, 25(13): 3259 – 3266

- 121 Wang C, Sun X L, Guo Y H, Gao Y, Liu B, Ma Z, Xia W, Shi L-P, Tang Y. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1609 – 1614
- 122 Hu W Q, Sun X L, Wang C, Gao Y, Tang Y, Dai L X, Li X Q, Yao X L, Wang X R. *Organometallics*, 2004, 23(8): 1684 – 1688
- 123 Yang X H, Wang Z, Sun X L, Tang Y. *Dalton Trans*, 2009, 8945 – 8954
- 124 Wan D W, Chen Z, Gao Y S, Shen Q, Sun X L, Tang Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, 51, 2495 – 2503
- 125 Gao M, Gu Y F, Wang C, Yao X L, Sun X L, Li C F, Qian C T, Liu B, Ma Z, Tang Y., Xie Z, Bu S Z, Gao Y. *J Mol Cat A Chem*, 2008, 292(1-2): 62 – 66
- 126 Gao M, Wang C, Sun X L, Qian C T, Ma Z, Bu S, Tang Y, Xie Z. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1511 – 1516
- 127 Wang Xinke(王新科), Sit M M, Sun Jie(孙杰), Tang Yong(唐勇), Xie Zuowei(谢作伟). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2012, 70(18): 1909 – 1916
- 128 Xu C, Shen Q, Sun X L, Tang Y. *Chin J Chem*, 2012, 30: 1105 – 1113
- 129 Han F B, Zhang Y L, Sun, X L, Li, B G, Guo Y H, Tang Y. *Organometallics*, 2008, 27(8): 1924 – 1928
- 130 Yang X H, Sun X L, Han F B, Liu B, Tang Y, Wang Z, Gao M, Xie Z, Bu S Z. *Organometallics*, 2008, 27(18): 4618 – 4624
- 131 Gao M, Sun X L, Gu Y F, Yao X L, Li C F, Bai J Y, Wang C, Ma Z, Tang Y, Xie Z, Bu S Z, Qian C T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 2807 – 2819
- 132 Chen Z, Li J F, Tao W J, Sun X L, Yang X H, Tang Y. *Macromolecules*, 2013, 46(7): 2870 – 2875
- 133 Wang P, Liu C R, Sun X L, Chen S S, Li J F, Xie Z, Tang Y. *Chem Commun*, 2012, 48(2): 290 – 292
- 134 Yang X H, Liu C R, Wang C, Sun X L, Guo Y H, Wang X K, Wang Z, Xie Z, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(43): 8099 – 8102
- 135 Tang Yong(唐勇), Wei Bing(卫兵), Li Junfang(李军方), Sun Xiuli(孙秀丽). *China patent*, ZL201010554473.8, 2010-11-12
- 136 Wan D W, Gao Y S, Li J F, Shen Q, Sun X L, Tang Y. *Dalton Trans*, 2012, 41(15): 4552 – 4557
- 137 Jones D J, Gibson V C, Green S M, Maddox P J, White A J P, Williams D J. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(31): 11037 – 11046
- 138 Mason A F, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(35): 10798 – 10799
- 139 Adams N, Arts H J, Bolton P D, Cowell D, Dubberley S R, Friederichs N, Grant C M, Kranenburg M, Sealey A J, Wang B, Wilson P J, Cowley A R, Mountford P, Schroder M. *Chem Commun*, 2004, 434 – 435
- 140 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
- 141 Jones D J, Gibson V C, Green S M, Maddox P J. *Chem Commun*, 2002, 1038 – 1039
- 142 Tian J, Coates G W. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(20): 3626 – 3629
- 143 Bianchini C, Giambastiani G, Rios I G, Mantovani G, Meli A, Segarra A M. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(11-12): 1391 – 1418
- 144 Boen N K, Hillmyer M A. *Chem Soc Rev*, 2005, 34(3): 267 – 275
- 145 Chung T C. *Prog Polym Sci*, 2002, 27(1): 39 – 85
- 146 Yanjarappa M J, Sivaram S. *Prog Polym Sci*, 2002, 27(7): 1347 – 1398
- 147 Nomura K, Wang W, Fujiki M, Liu J. *Chem Commun*, 2006, 2659 – 2661
- 148 Wang W, Nomura K. *Macromolecules*, 2005, 38(14): 5905 – 5913

## Sidearm Approach to the Synthesis of Catalysts Used in Olefin Polymerization

Xiu-li Sun, Yong Tang\*

(State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

**Abstract** Catalyst design for single-site olefin polymerization is of great scientific and industrial importance, and has attracted much attention since the pioneering work of Ziegler-Natta. “Sidearm strategy” developed in the last decades has been used successfully for designing homogenous catalyst. By which, a “sidearm” group is introduced to a basic unit, and the performance of the active center could be improved readily by modulate its shape and/or the electronic properties. This review article discloses the application of sidearm strategy in olefin polymerization catalyst design. Modification of a simple bidentate salicylaldimine by a coordination group (OR, SR, SeR, PPh<sub>2</sub>) induced the coordination pattern variation. Of the newly-designed salicylaldimine titanium trichlorides, both steric and electronic properties of the active species were proved to be readily tunable. Sidearm effect was obviously seen. For example, hard and small oxygen as a donor atom in sidearm induced moderate catalytic activity (10<sup>4</sup> gPE/mol(Ti)·h·atm) when it was used to polymerize ethylene in the presence of MMAO, whereas the complexes with soft and large S, Se, and P atoms as donor atom showed much higher activity (10<sup>6</sup> gPE/mol(Ti)·h·atm). The sidearm effect on thermostability of the complexes was also observed. In addition, the capability of catalyzing ethylene/comonomers ( $\alpha$ -olefin, cycloolefin) copolymerization was also sidearm dependent. Both the activity and the incorporation of a comonomer could be improved by replacing the sidearm from bulky  $-S^iPr$  to  $-S^oPr$ . The newly designed titanium trichloride complexes was proved to have good polar group tolerance. Consequently,  $\omega$ -alkenol,  $\omega$ -alkenoic acid, and  $\omega$ -alkenoic ester *etc.* could be incorporated into PE backbone efficiently. By this way, PPh<sub>2</sub>- and AsPh<sub>2</sub>- were zipped on polyethylene efficiently, which was proved to be efficient in catalytic [3 + 2] cycloaddition and Wittig reaction, separately. This is a simple way for the preparation of readily recovered and reused PE-supported organocatalyst. The strategy was also extended to the modification of SHOP-type catalysts, and nickel complexes bearing an alkyloxyl group as a sidearm were synthesized. The distance between Ni and O(R) is shorter than the sum of van der Waals radii of Ni and O (2.985 Å versus 3.15 Å), indicating a weak interaction between O(R) and Ni atoms. Further studies showed that the introduction of alkoxy group improved the activity and thermostability. Based on the optimized metal complex, heterogeneous titanium catalyst was developed and used in production of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), which is highly linear and readily processible.

**Keywords** Sidearm strategy, Metal complexes, Polyolefin catalyst, Ethylene polymerization, Polar comonomer

\* Corresponding author: Yong Tang, E-mail: tangy@sioc.ac.cn