

α,ω -双烯烃的配位聚合：催化剂对聚合物微观结构的调控

李勇 王晓艳* 唐勇

(中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032)

摘要 在聚烯烃行业蓬勃发展的几十年中，如何合成具有独特结构和功能的聚烯烃一直是高分子化学家不断追求的目标。时至今日，科学家们已经可以通过调控单体结构、催化剂中心金属、配体结构以及聚合条件等来合成丰富多彩的聚烯烃。在这品类繁多的聚烯烃中，主链上含有脂肪环的聚烯烃因具有良好的热稳定性和透明度受到了广泛的关注。 α,ω -双烯烃的配位聚合是获得主链含脂肪环的聚合物的一种高效手段，这种方法具有单体易得且易修饰、聚合物微观结构可以被催化剂高效调控等优点。根据第一次插入反应后的中间体发生的不同双键的插入反应可得到交联、含悬挂双键或含脂肪环的聚合物。根据所得环化聚合物的环内两根支链的相对朝向将其分为顺反立构体；再通过环与环之间的相对构型分为等规或间规立构体；根据催化剂与单体发生第一次插入反应的 1,2-插入或 2,1-插入方式可以得到结构单元为单亚甲基环或二亚甲基环的聚合物；根据催化剂的绝对构型不同可以得到旋光度大小一致、方向相反的手性聚合物。上述这些聚合物的微观结构对于其聚集状态、热力学以及机械力学性能等可能会有明显的影响，而这些均可以通过改变催化剂的中心金属和配体结构来进行精细的调控。这篇综述着眼于 α,ω -双烯烃的聚合物的精细结构，着重介绍了如何通过变换催化剂结构来调控聚合物的结构，并对该领域未来可能的发展方向进行了预测，从而推动该类聚合物在构效关系、实际应用等方面的长足发展。

关键词 α,ω -双烯烃；配位聚合；催化剂；微观结构；环化聚合物

Coordination Polymerization of α,ω -Diolefin: the Regulation of Polymer Microstructure by Catalyst

Yong Li Xiao-Yan Wang* Yong Tang

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

Abstract In the past decades, the polyolefin industry has been booming, and the synthesis of polyolefin with unique structure and property has been the constant pursuit of polymer chemists. Until now, scientists have been able to synthesize various polyolefins by regulating monomer structure, catalyst central metal, ligand structure and polymerization conditions. Among the various polyolefins, those with aliphatic rings in the main chain have been widely concerned because of their excellent thermal stability and transparency. The coordination polymerization of α,ω -diolefin is a very efficient approach to obtain polymers containing aliphatic rings in backbone. This method has some advantages, such as easy availability and modification of monomers, and the effective regulation of polymer microstructure by catalysts. Polymers with pendant double bonds or aliphatic rings or crosslinked gel can be obtained according to the different double bond that inserts into the intermediate generating after the first insertion reaction. According to the relative orientation of two branched chains in the ring, the polymers are divided into *cis* and *trans* isomers. By the relative configuration of the rings, there are isotactic and syndiotactic structures. Due to the 1,2-insertion or 2,1-insertion of the first insertion reaction between the catalyst and the monomer, the resultant polymers contain ring units with monomethylene or dimethylene. Under the catalyzed of complexes with different absolute configurations, chiral polymers with the same optical rotation and opposite direction can be obtained. The microstructure of these polymers should have a significant influence on their aggregation state, thermodynamics and mechanical properties, which can be finely regulated by changing the central metal and ligand structure of the catalyst. This review focuses on the microstructure of polymers of α,ω -diolefins, and emphatically introduces how to regulate the polymer structure by varying the catalyst structure. Besides, the possible development direction of this field is predicted, so as to promote the rapid development of structure-performance relationship and practical application of these polymers.

Keywords α,ω -diolefin; coordination polymerization; catalyst; microstructure; cyclopolymer

* E-mail: wangxiaoyan@sioc.ac.cn

Received August 12, 2021; published September 24, 2021.

Project supported by the Youth Innovation Promotion Association CAS (No. 2020259), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21901253, 21690072), and Shanghai Rising-Star Program (No. 21QA1411200).

中国科学院青年创新促进会(No. 2020259)、国家自然科学基金(Nos. 21901253, 21690072)和上海市青年科技英才启明星计划(No. 21QA1411200)资助。

1 引言

随着 Ziegler-Natta 催化剂^[1]在工业上成功应用于乙烯、丙烯的均聚并获得高密度聚烯烃以来,聚烯烃行业已经得到了长足的发展.但高分子化学家们并不满足于对简单烯烃进行聚合得到的聚合物,而是希望开发出结构和性能更为独特的高分子材料,例如化学改性聚烯烃、超支化聚合物、手性高分子以及导电高分子等.在这品类繁多的聚烯烃中,主链上含有脂肪环的聚烯烃具有良好的热稳定性和透明度,因而受到了广泛关注. α,ω -双烯烃(如 1,5-己二烯)的配位聚合可以从简单的烯烃出发,通过催化剂的调控来合成多达四种高立构规整性的主链上带有脂肪环的聚合物(图 1).科学家们通过环内两条支链的相对构型将其分为顺反立构体,再通过环与环之间的相对构型分为等规或间规立构体.其中,顺反立构是通过催化剂的非对映选择性来控制的,而立构规整度则是通过催化剂的对映选择性来控制的.不仅如此,此类环聚反应最引人注目的地方在于,这种方法从前手性的单体出发,合成具有光学活性的手性聚合物,这是其它烯烃的聚合反应很难做到的.此外,针对此类高分子材料,可以研究手性和对映体纯度对材料性能的影响,为合成结构和性能新颖的高分子材料提供新的思路和方法.此外,对于 α,ω -双烯烃的聚合而言,使用金属催化剂进行配位聚合可以有效地避免聚合物分子上的悬挂双键发生大分子间的插入反应而形成交联的凝胶结构(I,图 2)^[2-3].在发生中心金属对第一个烯烃双键的插入反应后,所形成的中间体,除了可以发生与第二个烯烃双键的分子内插入(环化)反应进而得到主链上含脂肪环结构单元的聚合物(III)以外,还可发生与其它单体双键的连续插入反应从而得到含有悬挂双键的聚合物(II).

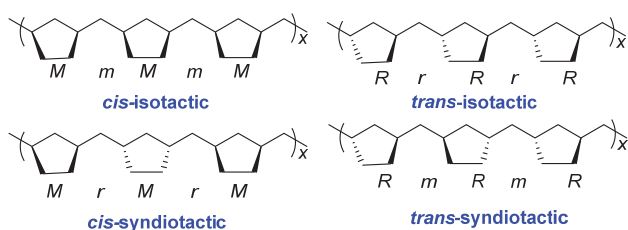


图 1 四种高立构规整性的 1,5-己二烯均聚物
Figure 1 Stereoregular poly(1,5-hexadiene)s

1958 年,Stille 等^[2]首次报道了在 TiCl_4 /三异丙基铝体系的催化下,成功进行了 1,5-己二烯、1,6-庚二烯、2,5-二甲基-1,5-己二烯的均聚,得到的聚合物为白色、坚硬的聚烯烃弹性体,且在苯中具有一定的溶解性,随后作者使用 KClO_4 对聚合物进行脱氢化处理再进行红外检测发现有苯环生成,因此作者判断所得到的聚合物应当是主链上含有六元环的产物,而非以前得到的支链上的悬挂双键之间发生交联后的产物.作者使用定量红外技

术对得到的聚合物进行检测发现,插入主链后的单体仅有 4%~10%仍然保留着末端双键.作者认为成环过程的驱动力是张力较小的五元或六元环的形成,具体过程如图 3 所示.作者还对铝钛比和溶剂量对于聚合行为的影响进行了考察,发现在铝钛物质的量比为 3:1 的条件下聚合物的粘度可以达到最高,根据当时所得到的半定量公式,粘度越大,分子量越大,最高可以达到 200000 左右.在铝钛物质的量比为 3:1 的情况下,钛催化剂前体可以被活化到平均价态为二价,达到最佳的聚合价态.除此以外,作者还发现随着溶剂量的增大,单体的转化率也越高.然而,限于当时的条件,作者不能根据核磁来表征成环比例,只是通过聚合物在苯中的溶解度来判断生成了可溶性的环化聚合物.

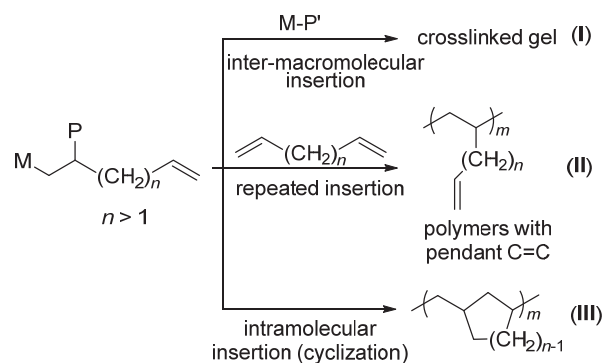


图 2 α,ω -双烯烃的配位聚合中间体与不同双键的插入反应
Figure 2 Insertion reactions of α,ω -diolefin coordination polymerization intermediate with different double bonds

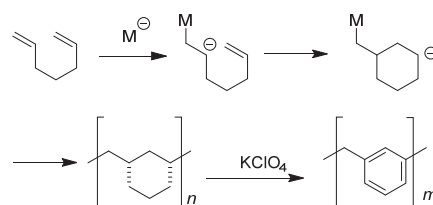


图 3 1,6-庚二烯的成环均聚与脱氢反应
Figure 3 Cyclopolymerization of 1,6-heptyldiene and the following dehydrogenation

随后, Makowski 等^[4]于 1964 年报道了 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 作为催化体系进行的 1,5-己二烯的均聚,得到了与 Stille 等相似的结果:己二烯完成了部分环聚,但单体转化率不高(50%左右),环化进行得也并不完全(23.8%).1988 年, Cheng 等^[5]使用 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 催化 1,5-己二烯的均聚可以得到单体完全环化的产物,通过定量 ^{13}C NMR 技术测得聚合物主链环的顺反构型比例为 54:46.

为了解释在 α,ω -双烯烃的均聚过程中主链上脂肪环的产生, Boor^[6]提出了“一步加成”的机理,在这种机理中,1,5-己二烯的两个双键均与金属中心发生配位,随后金属与两个双键发生插入反应得到甲基环戊烷结构单元(图 4).随着时间的推移,这种机理越来越难解释聚合过程中的一个核心问题,那就是催化剂是如何控制环本身的顺反构型的,按照 Boor 的“一步加成”机理,双

烯体上的两个双键同时配位到金属中心上,得到的聚合物环应当全为顺式构型,但实验结果证明聚合物顺式或反式环的比例是可以被催化剂本身的结构所控制的.因此,Marvel和Garrison^[7]随后提出的“两步成环”过程(图5)越来越受到大家的认可.在这个机理中,催化剂首先和1,5-己二烯上的一个双键发生配位,随后插入到双键中形成活性中间体,此活性中间体再与另一个双键发生配位后进行第二次插入,完成成环过程.科学家们发现,第一步插入过程也就是分子间的聚合反应会影响聚合物的立体规整度,这是由催化剂的对映选择性控制的;而第二步插入过程即分子内的成环反应会影响聚合物的顺反异构,这是由催化剂的非对映选择性控制的.

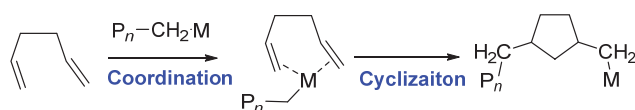


图4 “一步加成”机理
Figure 4 “One-step addition” mechanism

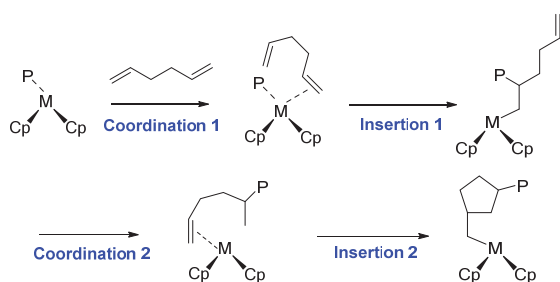


图5 “两步加成”机理
Figure 5 “Two-step addition” mechanism

从20世纪50年代发展至今,高分子化学家们逐渐从对 α,ω -双烯烃的聚合产物的结构也不甚了解发展到通过改变催化剂结构来调控聚合物的精细结构,往往催化剂只需要进行中心金属的更换或是配体位阻和电性的细微变化就能合成出微观结构截然不同的高分子材料.近期,Pasini和Takeuchi^[3]发表了一篇优秀的综述性文章,分别根据链增长机理(包括自由基聚合、阴离子聚合以及配位聚合等)对近15年来环化聚合领域的进展进行了总结.不同于此,在这篇综述中,我们着眼于聚合物的精细结构,着重介绍了如何通过变换配位聚合催化剂的结构(包括前过渡金属配合物、后过渡金属配合物以及稀土金属配合物)来调控聚合物的结构,除了各种环化聚合物外,还包括含悬挂双键的聚合物.我们还对该领域未来可能的发展方向进行了预测,从而推动该类聚合物在构效关系、实际应用等方面的长足发展.

2 前过渡金属配合物催化 α,ω -双烯烃的聚合

在之前科学家使用异相Ziegler-Natta催化剂进行非共轭双烯均聚的基础上,Resconi和Waymouth^[8]于1990年首次报道了具有较高比例的顺式或反式聚亚甲基环

戊烷(PMCP, polymethylenecyclopentane)的合成.在这份工作中,作者使用均相的茂金属催化剂 Cp_2ZrX_2 ($X=Cl, Me$)或者 $Cp^*_2ZrCl_2$ ($Cp^*=$ 五甲基环己二烯基)分别对 α -烯烃和 α,ω -双烯烃进行均聚(图6).他们发现,在这种条件下, α -烯烃,如1-己烯和1-庚烯的聚合产物为聚合度不到10的寡聚物,而在同样的条件下, α,ω -双烯烃如1,5-己二烯的均聚产物为分子量达到20000以上的聚合物.作者通过 1H NMR和 ^{13}C NMR的监测,发现有大于99%的单体发生了环聚反应.其中,使用 Cp_2ZrX_2 作为催化剂前体,可以得到以反式构型为主的聚合物.在80 $^\circ C$ 的聚合条件下,产物的顺反比例为1:1;22 $^\circ C$ 的条件下,反式构型的聚合物含量达到了80%;继续降温到-78 $^\circ C$,反式构型比例提高到了91%.而使用 $Cp^*_2ZrCl_2$ 作为催化剂前体得到的聚合物则以顺式构型为主.20 $^\circ C$ 进行聚合时顺式构型的比例大约为70%,降温到-25 $^\circ C$ 时,这个比例达到了86%.接下来,作者探究了无溶剂的本体聚合,发现有59%的聚合产物不能溶解在苯中,这一部分聚合物是悬挂双键发生交联后形成的产物.结合Stille之前得到的单体转化率随溶剂量增大而提高的结论,可以发现在稀溶液中的聚合有利于反应朝环聚方向进行,这是由于支链末端双键之间的交联和两步成环的第二步插入是竞争反应,在稀溶液条件下,末端双键之间的碰撞几率下降,有利于支链进行自身成环反应.



图6 Waymouth等所使用的茂金属锆催化剂
Figure 6 Zirconium metallocene catalysts used by Waymouth

为了探究催化剂结构是如何影响聚合物顺反构型的,Waymouth与Cavallo等^[9]合作对 Cp_2ZrX_2 和 $Cp^*_2ZrCl_2$ 催化1,5-己二烯的聚合过程进行了理论计算,最终得到如下结论:环戊二烯基作为配体时,1,5-己二烯在过渡态时倾向于形成椅式构象,取代基即增长链处在平伏键位置的能量稍低一些,有利于反式构型聚合物的生成.而五甲基环戊二烯基作为配体时,如果增长链处在平伏键的位置,会和环戊二烯基上的甲基取代基存在空间排斥作用,所以1,5-己二烯的过渡态倾向于形成扭船式构象(图7).

对于1,5-己二烯的环聚反应而言,生成的甲基环戊烷结构单元是顺式还是反式取决于过渡态下C2-C3键与C4-C5键所处的相对位置,在椅式构象下,C2-C3键与C4-C5键处于交叉的状态,因而得到的聚合物构型是反式的,而在扭船式构象下,C2-C3键与C4-C5键处于平行的状态,因而得到的聚合物构型是顺式的(图8).通过计算,作者得到结论:环戊二烯基作为茂金属配体时,聚合物倾向于形成反式构型的五元环,而五

甲基环戊二烯基作为配体时, 聚合物倾向于形成顺式构型的五元环. 计算所得到的结论和 1990 年 Waymouth 的实验结果是一致的. 同时, 根据化学热力学的理论, 温度降低使得两种过渡态构型的转变变得更难, 这可以解释温度越低, 优势构型的比例越大这一实验结果.

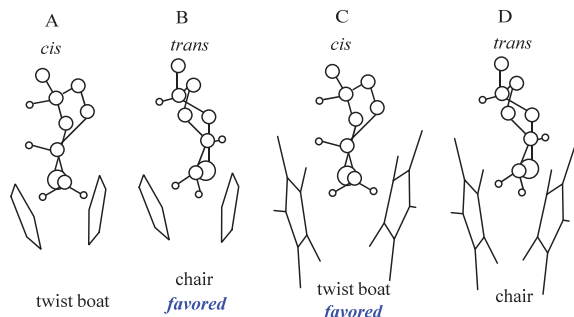


图 7 不同茂金属催化剂所形成的过渡态示意图

Figure 7 Schematic diagram of transition states by different metallocene catalysts

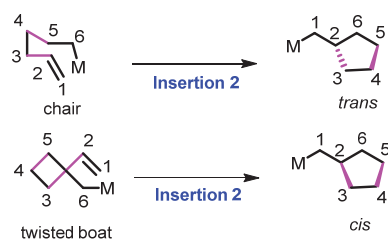


图 8 椅式构象与扭船式构象对环顺反构型的影响

Figure 8 Influence of transition states (chair and twist boat) on *cis-trans* configuration of rings

接下来, Coates 和 Waymouth^[10]将茂金属锆催化剂改为具有手性的(EBTHI)ZrBINOL 催化剂, 成功催化 1,5-己二烯均聚得到了具有光学活性的聚合物. 作者通过对合成的聚合物与四种高立体规整性的微观结构进行比对分析得出, 他们合成的是唯一一种不具有分子内对称面的 *trans-isotactic* 构型. 这是第一例合成了高立体规整性的 PMCP 的报道(图 9).

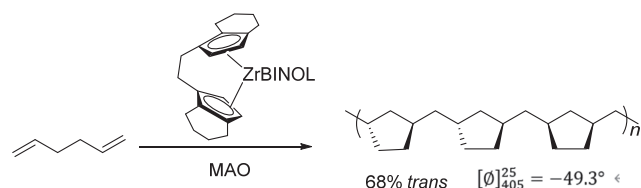


图 9 手性锆催化剂进行的 1,5-己二烯均聚

Figure 9 Homopolymerization of 1,5-hexadiene by chiral zirconium metallocene catalyst

1993 年, Coates 和 Waymouth^[11]在之前使用手性茂金属锆催化剂前体催化 1,5-己二烯顺利得到具有光学活性聚合物的基础上改变了催化剂的绝对构型, 得到了虽然相对构型都为 *trans-isotactic*, 但是绝对构型却完全相反的两类聚合物(图 10). 除了合成绝对构型相反的 PMCP 以外, 这篇文章还证明了 PMCP 规整度是通过催

化剂中心而非链末端来控制的. 在烯烃聚合中, 有两类机理来说明等规度是如何产生的: 催化中心控制机理和链末端控制机理. 催化中心控制机理是指聚合物的规整度是由催化剂的空间结构来控制的, 而链末端控制机理则指的是在聚合中聚合物链末端构象影响随后烯烃插入的立体化学. 有一种方法可以用于区分这两类机理, 那就是从构型突变点来判断. 如图 11 所示, 当构型发生突然翻转时, 如果立刻得到修正则证明机理是第一种, 即催化中心控制(Type I). 相反地, 如果构型翻转得到保留, 错误的构型一直增殖下去则意味着机理是第二种, 即链末端控制(Type II). 在这篇文章中, 虽然局限于当时核磁技术的水平, 作者不能直接判断聚合物是 I 型还是 II 型, 但他们根据反证法推断, 如果聚合过程是链末端控制机理, 那么主链上五元环构型一旦发生突变, 那么突变后的构型会一直得到保持, 在突变几率保持一定的情况下, 分子量越大, 突变后的构型在所有聚合物主链的结构所占的比例也就越大, 这会对聚合物分子的摩尔旋光度造成很大的影响, 所以摩尔旋光度应当是和分子量有关系的. 在实验过程中并没有观察到这种现象, 所以聚合物应当是 I 型的, 即聚合过程为催化中心控制机理, 这说明催化剂的空间结构会对聚合物的立体结构产生很大的影响.

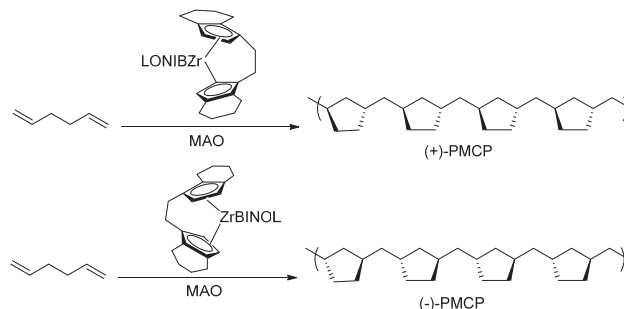


图 10 催化剂构型对聚合物构型的影响

Figure 10 Effect of catalyst configuration on polymer structure

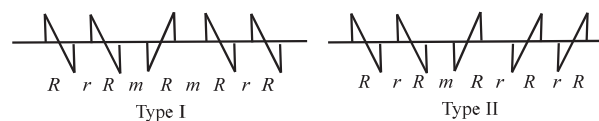


图 11 I 型与 II 型聚合物

Figure 11 Polymers of type I and II

2000 年, Sita 课题组^[12]通过使用脒基锆金属催化剂前体和[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]作为助催化剂, 首次实现了 1,5-己二烯的“活性”聚合, 催化剂结构如图 12 所示. 在氯苯作为溶剂、-10 °C 条件下进行均聚所得产物的数均分子量高达 25000, PDI 不到 1.1, 得到的聚合物均为 *trans-isotactic* 构型. 2013 年, Sita 课题组^[13]使用脒基锆/钪金属催化剂前体、以[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]作为助催化剂, 成功催化含有二甲基硅基的 1,6-庚二烯衍生物进行聚合, 得到 *cis-isotactic* 构型的聚 3,5-二亚甲基-1,1-二甲

基-1-硅代环己烷, 这种高度有序的聚合物体现出了很好的透明性, T_g 高达 $120\text{ }^\circ\text{C}$.

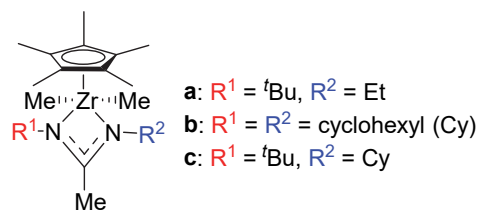


图 12 脒基锆金属催化剂
 Figure 12 Amidine-zirconium metal catalyst

2002年, Coates 课题组^[14]发现, 将可催化丙烯进行全间规聚合的苯氧亚胺钛催化剂(Fujita 催化剂)应用于1,5-己二烯的均聚时得到了之前从来没有得到过的烯基四甲基(VTM, vinyl tetramethyl)结构单元, 其占所有结构单元总数的 37%, 且聚合活性达到了 $2.0 \times 10^5\text{ g polymer}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$. 作者认为, 这种结构单元的产生是由于催化剂在第一步对烯烃的插入是由经典的 1,2-插入改变成了 2,1-插入, 随后发生分子内环化得到张力很大的主链上含四元环结构单元的聚合物, 四元环巨大的张力使得环发生 β -烷基消除反应, 最终使得聚合物的支链末端带有双键(图 13). 丙烯/1,6-己二烯共聚得到了含乙烯基取代基的间规聚丙烯, 这些乙烯基取代基不能产生交联结构, 但可用于广泛的后功能化反应而得到功能化聚丙烯.

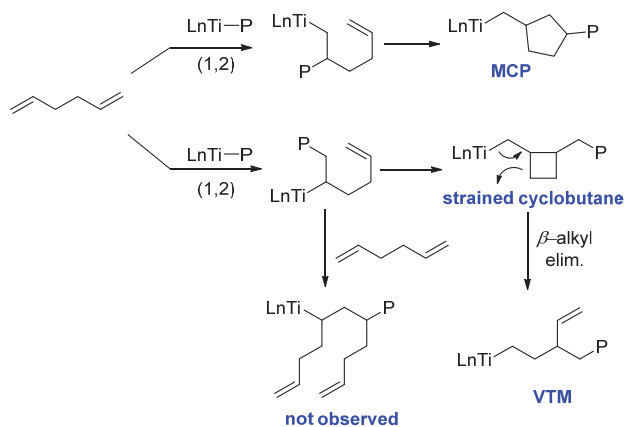


图 13 Fujita 催化剂催化的 1,5-己二烯的均聚
 Figure 13 Homopolymerization of 1,5-hexadiene by Fujita catalyst

2007年, Nomura 课题组^[15]报道了 $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (1), $\text{CpTiCl}_2(\text{N}=\text{C}^t\text{Bu}_2)$ (2) 催化 1,7-辛二烯的均聚会得到以末端带有双键的结构单元为主的聚合物(图 14), 在本体聚合的情况下, 聚合活性达到了 $1.6 \times 10^6\text{ g polymer}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$. 同样的条件下, 催化 1,7-辛二烯与 1-辛烯的共聚可以得到主链上没有甲基环烷结构单元的产物, 这样带有末端双键的聚合物可以先经过硼氢化氧化生成羟基, 随后, 羟基引发 γ -己内酯的开环聚合, 在温和的条件下对聚合物进行修饰, 得到接枝功能化的聚烯烃(图 15). 值得注意的是, 在 1-MAO 催化剂下

进行的 1,7-辛二烯聚合具有良好的重复插入选择性, 没有发生交联, 这不同于在类似条件下有利于发生环化聚合的大多数茂金属催化体系. 采用催化剂 2 的聚合反应也显示出 1,7-辛二烯的连续插入的高选择性, 但反应在初始阶段即停止. $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{N}=\text{C}^t\text{Bu}_2)$ 为催化剂的均聚反应得到不溶的交联结构. 这些结果表明茂环以及阴离子配体的结构都能影响聚合反应的选择性.

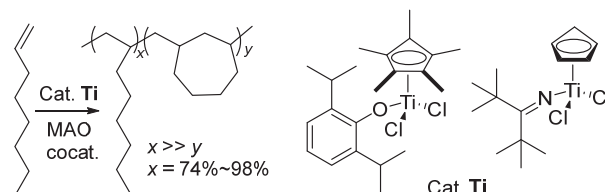


图 14 Nomura 课题组的催化剂及其催化的 1,7-辛二烯聚合
 Figure 14 The polymerization of 1,7-octadiene by Nomura group's catalysts

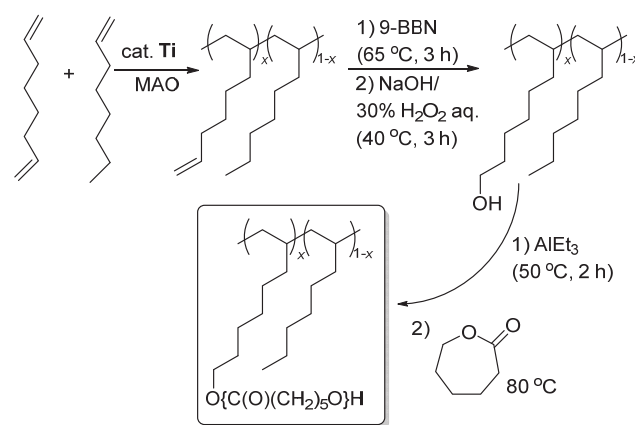


图 15 1,7-辛二烯与 1-辛烯的共聚及后续的功能化
 Figure 15 Copolymerization of 1,7-octene with 1-octene and subsequent functionalization

表 1 Nomura 课题组的催化剂催化的 1,7-辛二烯聚合
 Table 1 The polymerization of 1,7-octadiene by Nomura group's catalysts^a

Run	Cat. (μmol)	OD/hexane/mL	Yield/mg	Act. ^b	$M_n/\times 10^4$	M_w/M_n
1	1 (0.3)	15.0/—	160	1.6	76.3	1.86
2	1 (0.3)	15.0/—	160	1.6	66.4	1.89
3	1 (0.1)	15.0/—	120	3.6	81.1	1.63
4	1 (0.1)	10.0/5.0	104	3.1	61.2	1.66
5	1 (1.0)	7.5/7.5	227	6.8	37.8	2.00
6	1 (0.1)	7.5/7.5	66.4	2.0	46.5	1.69
7	1 (1.0)	5.0/10.0	79	2.4	17.4	1.89
8	2 (0.1)	15.0/—	39.0	1.2	65.1	1.70
9	2 (0.1)	15.0/—	39.0	1.2	65.6	1.76

^a Reaction conditions: catalyst in toluene (1.0 mL), MAO 2.0 (runs 3, 4, 6, 8, 9), 3.0 (runs 1, 2), 5.0 (runs 5, 7) mmol, 20 min (runs 3, 4, 6, 8, 30 min) at $25\text{ }^\circ\text{C}$. ^b $10^6\text{ g polymer}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$.

2009年, Coates 课题组^[16]发现, 通过使用内消旋的配体上带有大位阻金刚烷基和苯基的钪催化剂, 可以成功合成具有极高顺式比例的等规立构聚合物, 其中己二烯均聚物的顺式比例达到 70%, 聚合活性最高达到 $4.4 \times 10^5\text{ g polymer}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$, 数均分子量达到 3.2×10^5

g/mol; 庚二烯均聚物的顺式比例则达到了 97%, 聚合活性最高达到 1.6×10^4 g polymer/(mol_{Hf}·h), 数均分子量达到 9.0×10^4 g/mol (图 16).

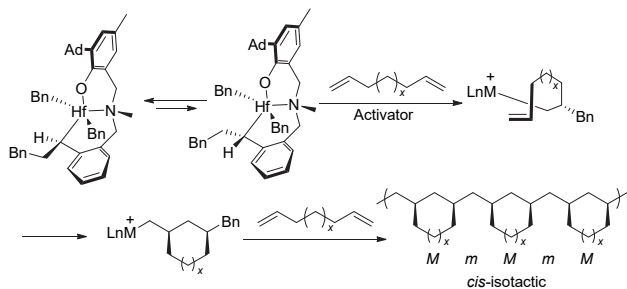


图 16 大位阻钪配合物催化的 *cis-isotactic* 构型环聚物的形成过程
Figure 16 Formation of *cis-isotactic* cyclopolymer catalyzed by bulky hafnium complex

2011 年, 李悦生课题组^[17]将大位阻的吡啶氨基钪催化剂应用于催化 1,5-己二烯和 1,7-辛二烯的均聚, 该催化剂的聚合活性最高可以达到 1.1×10^6 g polymer/(mol_{Hf}·h). 该催化剂催化己二烯均聚可以得到顺式环戊烷比例为 70%左右的聚合物, 单体聚合成环的比例达到了 100%, 完全没有悬挂双键或者交联产物的生成. 而该催化剂应用于 1,7-辛二烯的均聚具有非常好的效果, 聚合物中顺式甲基环庚烷的比例达到了 100%. 作者通过 DFT (density functional theory, 密度泛函理论) 对 1,5-己二烯聚合过程中的过渡态和产物的能量均进行了计算发现: 催化剂在完成对己二烯的第一步插入反应后, 如果经过扭船式构象形成顺式构型的产物是放热反应, 反应的 ΔG 为 -1.51 kcal/mol, 而如果经过椅式构象形成反式构型的产物则是吸热反应, ΔG 为 6.2 kcal/mol, 正是这一原因使得产物构型更偏向于顺式, 理论计算得到的结论与实验得到的结果是一致的(图 17). 此外, 他们进行了丙烯与 1,5-己二烯的共聚, 得到了 1,5-己二烯完全环化的无规共聚物, 没有保留的悬挂双键或者产生交联结构. 改变单体配比, 聚合物的环化结构单元含量连续可调. 应力-应变实验结果表明, 共聚物的性质随环化结构单元含量的增加可以在塑性材料、热塑性材料以及弹性体之间转变^[18]. 随后, 李悦生课题组^[19]将该催化剂应用于带有硅取代基的 1,5-己二烯或 1,6-庚二烯的聚合中, 相较于 12 h 才将单体转化一半左右的茂金属锆和钛催化剂, 该催化剂在 1 h 左右基本将单体转化完全, 得到了顺式比例大于 90% 的聚亚甲基环戊烷衍生物和部分成环的聚亚甲基环己烷衍生物(图 18).

3 后过渡金属配合物催化 α,ω -双烯烃的聚合

除了前过渡金属配合物可以作为催化 α,ω -双烯烃均聚的催化剂以外, 后过渡金属如 Pd、Ni 等的配合物也能催化 α,ω -双烯烃的聚合, 其所得聚合物与前过渡金属配合物的聚合产物在结构上有所差异. 其中 Osakada

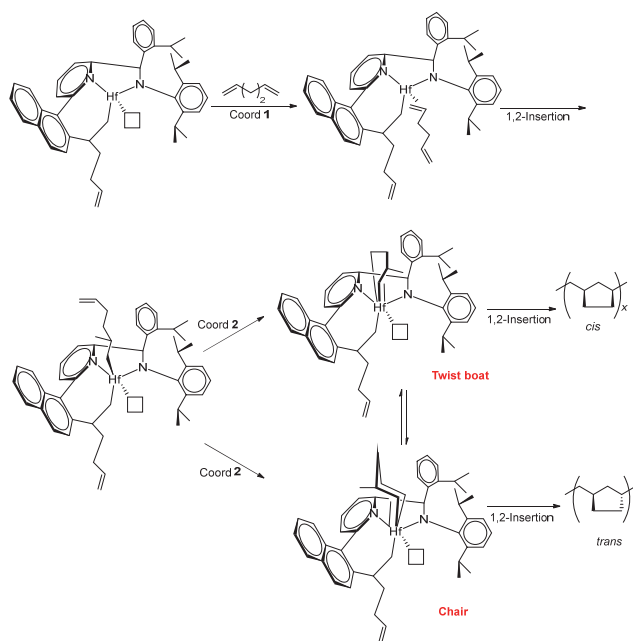


图 17 以顺式构型为主的环化聚合物的产生机理
Figure 17 The mechanism of producing cyclopolymer dominated by *cis*-configuration

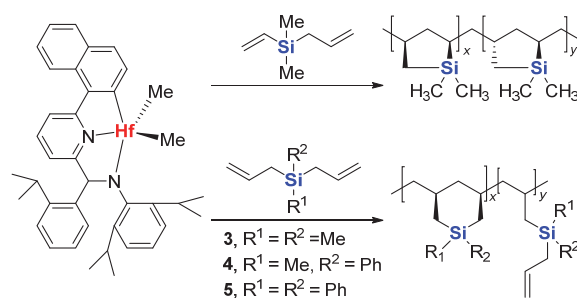


图 18 含硅取代基的 α,ω -双烯烃的聚合
Figure 18 Polymerization of α,ω -diolefins containing silicon substituents

课题组在这个领域做了很多优秀的工作. 2005 年, Osakada 课题组^[20]使用 Brookhart 发展的大位阻双亚胺钯配合物作为催化剂前体, 在 NaBARF (BARF = $[B\{C_6H_3(CF_3)_2\}_3]_4$) 作为助催化剂的条件下, 进行了 4 位带有环内酯取代基的 1,6-庚二烯的均聚, 可以得到反式构型的取代的聚二亚甲基环戊烷衍生物(图 19), 这与前过渡金属催化 1,6-庚二烯均聚得到聚亚甲基环己烷产物的结构单元是完全不一样的. 作者推测, Pd 的原子半径相较于前过渡金属的 Ti、Zr、Hf 更大, Pd 催化剂在进行插入反应时, 聚合单体与配体之间的位阻排斥对于第一步插入过程中烯烃单体的构象所起到的影响较小, 而 Pd 上配位的聚合物链与后续进行插入的烯烃单体间的位阻排斥成为了影响构象的主要因素. 这会导致优先发生催化剂对烯烃的 2,1-插入反应, 这样聚合物链和单体之间可以在空间上较为远离, 从而减小过渡态的能量.

单体转化率最高可以达到 95%，数均分子量最高为 9.5×10^3 g/mol.

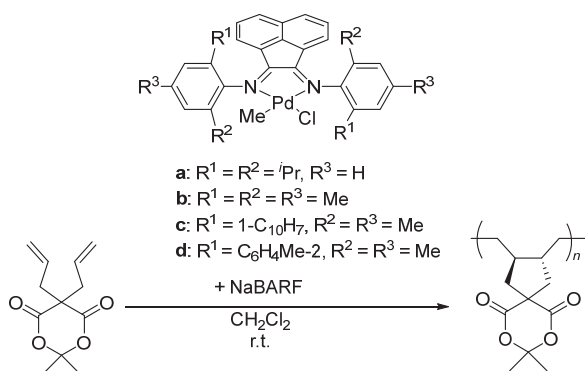


图 19 钯配合物催化的取代 1,7-庚二烯均聚

Figure 19 Homopolymerization of substituted 1,7-heptadiene catalyzed by palladium complexes

随后, Osakada 课题组^[21]利用大位阻双亚胺镍配合物与助催化剂 MMAO 进行了带有取代基的 1,6-庚二烯的均聚, 当亚胺上取代基为 2,6-二异丙基时, 得到了具有顺式构型的取代聚亚甲基环己烷产物; 而将催化剂前体上的异丙基更换为环己基后, 产物的构型和精细结构均发生了变化, 得到了具有反式构型的取代聚二亚甲基环戊烷产物(图 20), 聚合物的数均分子量最高达到 1.5×10^4 g/mol. 作者随后对取代基位阻的不同导致顺反构型出现反转现象进行了机理上的推测. 如图 21(i) 所示, 配合物 1 与单体以 A 形式进行配位, 这样苯环上的大位阻异丙基取代基可以和单体上未发生配位的双键处在相对距离较远的位置, 从而减小了过渡态的位阻. 随后聚合过程的中间体经过扭船式构象再发生 1,2-插入形成顺式的六元环结构单元. 图 21 (ii) 提供了配合物 2 催化单体聚合形成反式环的可能机理. 根据 2007 年 Rieger 课题组^[22]的发现, 苯环上 2,6-位大位阻的取代基会导致 N-C(Ar)键发生旋转从而降低催化剂的 C_2 对称

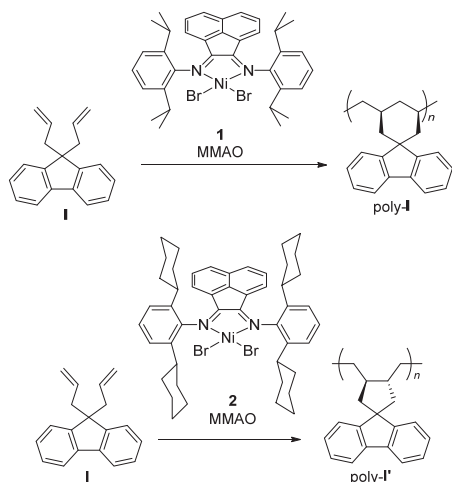


图 20 配体取代基位阻对聚合物结构的影响

Figure 20 Effect of steric hindrance of substituents in ligand on polymer structure

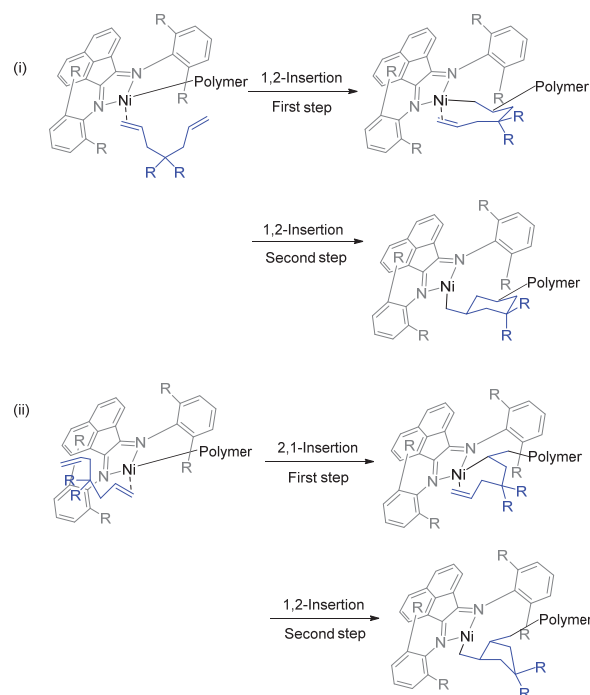


图 21 通过配体的位阻来调控聚合物结构的机理

Figure 21 The mechanism for the regulation of polymer structure by steric hindrance of ligand

性. 在这个例子中, 大位阻的环己基取代基导致催化剂结构发生一定的转变, 从而有利于催化剂与庚二烯发生相反方向的配位, 这使得配合物 2 会更倾向于发生对单体的 2,1-插入, 再经过椅式构象得到反式构型的聚二亚甲基环戊烷衍生物.

2007 年, Osakada 课题组^[23]使用吡啶二亚胺铁/钴配合物作为催化剂前体、MMAO 作为助催化剂, 进行了 1,6-庚二烯的聚合(图 22), 发现铁配合物可以得到以顺式构型为主的聚合产物(最高 >99 : 1), 而钴配合物可以得到以反式构型为主的聚合产物(最高 >99 : 1). 5 h 内单体的转化率最高可以达到 98%, 数均分子量最高为 14000 g/mol. 作者认为这是铁配合物以 2,1-插入的形式与烯烃双键反应后形成的中间体有利于形成扭船式构象的过渡态从而得到顺式构型的聚合产物, 而钴配合物

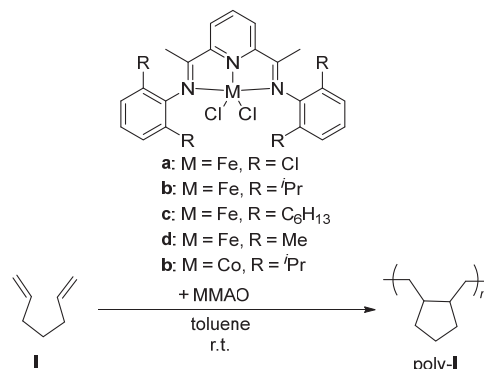


图 22 通过转换中心金属调控聚合物构型

Figure 22 The regulation of polymer configuration by switching the central metal

则有利于形成椅式构象的过渡态进而得到反式构型的聚合产物(图 23). 造成此差异的原因是当中心金属为铁时, 配体和聚合物链之间较强的相互排斥作用导致在第一次插入反应发生后迅速进行第二次插入, 得到环戊烷上的两个氢同时处于直立键的动力学产物; 而中心金属为钴时, 反应中间体从顺式构型异构化到反式构型, 再发生 1,2-插入得到环戊烷上的氢一个位于直立键, 一个位于平伏键的热力学产物.

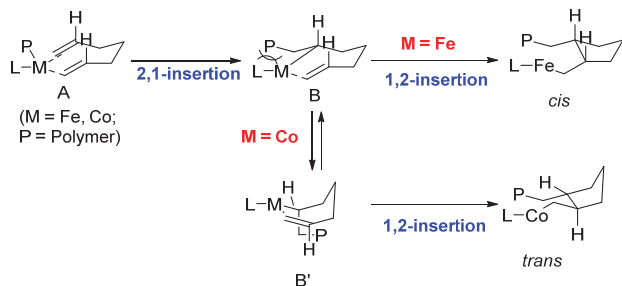


图 23 通过转换中心金属调控聚合物构型的机理
Figure 23 Mechanism of regulating polymer configuration by switching central metal

2010年, Aida 课题组^[24]将轴对称和 C_2 对称的大位阻二亚胺钯催化剂应用于取代的 1,7-庚二烯均聚中发现, 具有轴对称性质的配合物 **3** 催化取代庚二烯均聚会得到间规立构的反式二亚甲基环戊基聚合物, 而具有 C_2 对称性的配合物 **4** 催化此单体聚合则会得到等规立构的反式聚二亚甲基环戊基聚合物(图 24). 值得一提的是, 具备反式构型偶氮结构的催化剂 **3** 通过限制 Pd 中心的配位点进而催化取代的 1,7-庚二烯的聚合得到间规立构的聚合物, 这是第一例得到间规立构的反式环化聚合物的文献报道. 在 25 °C、单体与催化剂物质的量比为 100 : 1、反应 24 h 的条件下, 单体转化率可以达到 100%, 数均分子量则随着聚合温度的降低而逐渐增大, 最高达到 15800 g/mol. 顺式构型的催化剂 **3** 则不能得到这种立体构型的聚合物. 随后, 在卤代溶剂中, 间规立构的聚合物 **2** 会发生自组装得到凝胶状的纳米球晶而非纳米纤维, 这种仅仅通过范德华力发生凝胶化反应的现象在聚乳酸或聚甲基丙烯酸酯中是非常少见的.

为了将极性官能团引入聚乙烯中, Mecking 课题组将磷磺酸钯催化剂应用于乙烯与丙烯酸酯^[25]、二丙烯基醚^[26]或是二乙烯基甲缩醛^[27](均为 1,6-庚二烯衍生物)的共聚之中, 发现这类磷磺酸钯催化剂对乙烯和丙烯酸酯的共聚有较好的催化性能, 聚合活性达到 2.2×10^4 g/(mol_{Pd}·h), 共聚物的数均分子量最高可以达到 38500 g/mol, 插入率的摩尔分数最高达到 25.1%. 相对应地, 二丙烯基醚和二乙烯基甲缩醛等醚类极性单体的共聚活性分别为 0.4×10^4 g/(mol_{Pd}·h) 和 1.2×10^5 g/(mol_{Pd}·h), 数均分子量分别下降到 3000 g/mol 和 1000 g/mol 左右, 插入率的摩尔分数也下降到不足 10%. 这样的聚合结果与羰基氧原子可以在聚合过程中与 Pd 形成配位键从而

稳定反应中间体有关. 在得到的聚合物中, 庚二烯衍生物的结构单元以反式的二亚甲基环戊烷为主, 这与二亚胺钯催化剂所得的聚合结果是一致的, 而由于磷磺酸钯配体的对称性相对较差, 得到的结构单元也更复杂, 除了主要的反式二亚甲基环戊烷单元外, 还伴有部分的顺式二亚甲基环戊烷、亚甲基环己烷以及未成环的结构单元(图 25).

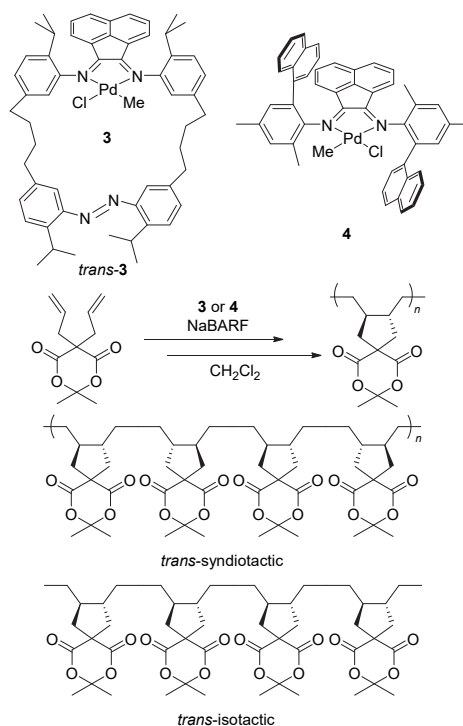


图 24 催化剂对称性对聚合物立体规整度的影响
Figure 24 Effect of catalyst symmetry on the stereoscopic regularity of polymers

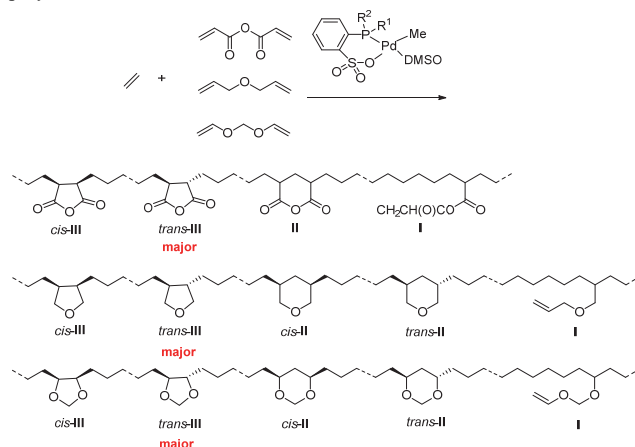


图 25 磷磺酸钯配合物催化的乙烯与 1,6-庚二烯衍生物的共聚
Figure 25 Copolymerization of ethylene with 1,6-heptadiene derivatives catalyzed by palladium(II) phosphinesulfonato complex

4 稀土金属配合物催化 α,ω -双烯烃的聚合

早在 1994 年, Shell 公司的 Schaverien^[28]就将双核钪催化剂 $[C_5Me_5Y(OAr)H]_2$ 应用在了 1,5-己二烯的环聚反

应中,得到了与前过渡金属 Ti、Zr、Hf 催化体系中结构一致的聚甲基环戊烷, ^{13}C NMR 显示聚合物的顺反比例为 $cis : trans = 0.8 : 1$. 对这种半晶态的聚合物进行 TG/DSC (thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry, 热重分析/差示扫描量热法)检测后发现,聚合物的热稳定性良好,加热到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 仅有 1% 的质量损失;到 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 才发生彻底解离;聚合物的 T_m 和 T_g 分别为 $115\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $92\text{ }^\circ\text{C}$.

2011 年, Hou 课题组^[29]将半三明治结构钪催化剂应用于 1,6-庚二烯的均聚和其与乙烯/苯乙烯的共聚中(图 26). 作者发现,含 THF (tetrahydrofuran, 四氢呋喃)配体的催化剂 **Sc1** 在催化 1,6-庚二烯的均聚时,得到了含 86% MCH (methylene-1,3-cyclohexane, 亚甲基-1,3-环己烷)结构单元和 14% ECP (ethylene-1,2-cyclopentane, 亚乙基-1,2-环戊烷)结构单元的低分子量聚合物($M_n = 8 \times 10^3\text{ g/mol}$, PDI=5.61), 在催化庚二烯与乙烯共聚时得到双峰分布的聚合物,且有大量聚合物溶解性很差,这应该是交联产物. **Sc1** 催化剂之所以会表现出如此的催化性能与其含有的弱配体 THF 关系密切,弱碱性配体 THF 的存在会削弱单体 C=C 配位和插入金属中心的能力,从而抑制链增长的速率,而根据 ^{13}C NMR 的测试结果,有相当一部分聚合过程会发生 β -H 消除而结束,也印证了 **Sc1** 催化剂的链增长速率被抑制这一现象. 随后,将催化剂替换为不含 THF 配体的 **Sc2** 后,聚合物的分子量上升到了 $M_n = 5.1 \times 10^4\text{ g/mol}$, PDI 也缩小到了 2.02, 聚合物结构中,六元环 MCH 的含量进一步上升,达到了 91%, 这些数据都说明了催化剂 **Sc2** 对于聚合过程的控制可以达到更好的水平. 在 **Sc2** 应用于庚二烯与乙烯/苯乙烯的共聚中,可以通过调控单体的加入量对聚合物中任一单体的插入率进行有效调节(庚二烯(HPD)的摩尔分数为 8%~52%, 苯乙烯(St)的摩尔分数为 15%~83%). 聚合物中,苯乙烯结构单元为间规立构,而 MCH 的规整度不太理想. 从 DSC 结果来看,共聚物的 T_m 达到了 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,符合间规立构聚苯乙烯的特点. 有趣的是,在不加入乙烯的情况下,将两种单体混合后仅能得到各自均聚的产物,唯有加入乙烯的情况下才能实现三种单体的三元共聚.

2019 年, Hou 课题组^[30]利用单茂钪金属配合物催化 4-位带有杂原子取代基的 1,6-庚二烯衍生物的均聚及其与乙烯的共聚. 单体中杂原子的不同会导致聚合物的立体构型发生改变. 如果是苯氧基取代的 1,7-庚二烯,则得到 1,2,4-顺式取代的 PECP, 单体可以在 1 h 内转化完全,数均分子量最高可以达到 $8.6 \times 10^4\text{ g/mol}$; 如果是苯硫基取代的 1,7-庚二烯,则得到 1,2-反-1,4-顺式取代的 PECP(图 27), 单体在 3 h 内基本转化完全,数均分子量最高可以达到 $1.8 \times 10^4\text{ g/mol}$. 作者通过 DFT 计算发现,催化剂在与烯烃进行第一次配位时,硫和氧都能与中心金属钪形成配位键从而使第一次插入为 2,1-插入反应,这导致聚合物主链形成五元环而非六元环. 且使得

S 或 O 原子所连接的碳与单体第一次插入后形成的单键处在同侧,为顺式. 随后,以硫作为杂原子的单体在过渡态时中心金属会从 *si* 面进攻第二个双键形成 1,2-反式构型的第二过渡态,第二过渡态中的中心金属继续从 *si* 面进攻下一个聚合单体从而得到 1,2-反式-1,4-顺式构型的产物. 而以氧作为杂原子的单体过渡态,催化剂中心金属会从 *re* 面进攻第二个双键从而形成 1,2-顺式构型的第二过渡态,第二过渡态继续从 *re* 面进攻下一个聚合单体从而得到 1,2,4-顺式的 PECP 产物(图 28).

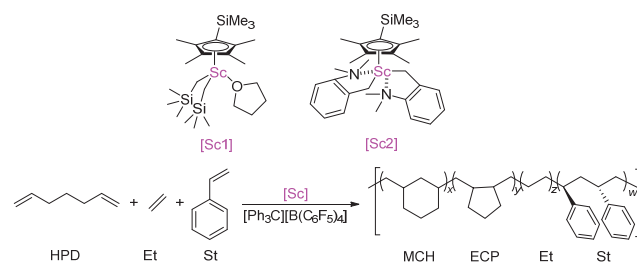


图 26 半三明治结构钪催化剂催化 1,6-庚二烯与乙烯/苯乙烯的共聚
Figure 26 Copolymerization of 1,6-heptadiene with ethylene and styrene catalyzed by half-sandwich scandium alkyl complexes

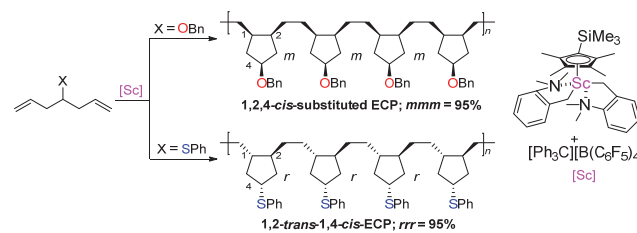


图 27 4-位带有极性取代基的 1,6-庚二烯衍生物的均聚反应
Figure 27 Homopolymerization of 1,6-heptadiene derivatives with polar substituents at the 4-position

5 结论

α,ω -双烯的聚合从 20 世纪 50 年代发展至今,科学家们逐渐从对 α,ω -双烯烃的聚合产物的结构也不甚了解发展到通过改变催化剂结构来调控聚合物的精细结构,往往催化剂只需要进行中心金属的更换或是配体位阻和电性的细微变化就能合成出微观结构截然不同的高分子材料. 然而,目前 α,ω -双烯烃的配位聚合很难得到间规立构的环化聚合物,且间规立构的顺式环化聚合物至今仍未见报道. 如何通过调控催化剂结构来合成间规立构的环化聚合物仍然是该领域的一个很大挑战. 除此以外,利用后过渡金属催化剂在聚合过程中可能发生的链行走来合成环上带有支链的聚合物也尚未有报道. 另外还需要注意的是,此类聚合反应的活性通常不高,最高仅为 $10^6\text{ g polymer}/(\text{mol}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$,远未达到大规模生产的要求,这可能是制约其性能研究的主要原因. 如果这些问题都能得到有效的解决, α,ω -双烯烃聚合物材料的发展又将会翻开一页新的篇章,而人们对于过渡金属催化剂的设计以及催化剂和聚烯烃产品之间构效关系的理解也会更上一层楼.

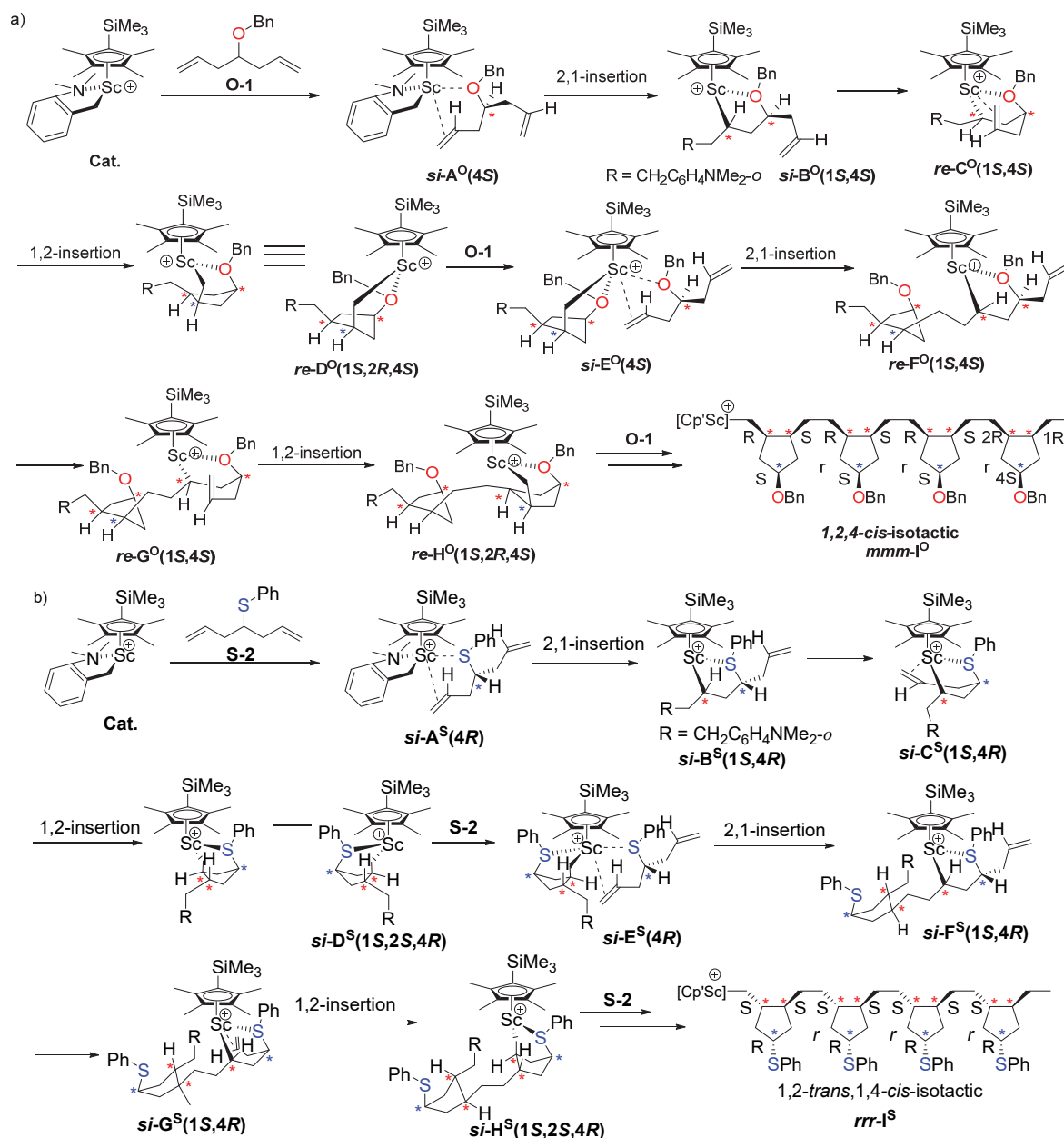


图 28 4-位带有极性取代基的1,6-庚二烯衍生物的聚合机理: (a) 含氧原子的取代基; (b) 含硫原子的取代基

Figure 28 Mechanism for polymerization of 1,6-heptadiene derivatives with (a) polar substituent containing oxygen atom or (b) polar substituent containing sulfur atoms at the 4-position

作者简介



李勇, 中国科学院上海有机化学研究所 2018 级硕士研究生. 2018 年本科毕业于中南大学. 目前研究方向为新型烯烃配位聚合催化剂的设计合成.



王晓艳, 中国科学院上海有机化学研究所副研究员. 2010 年本科毕业于东北林业大学. 2015 年在中国科学院长春应用化学研究所取得博士学位. 随后在中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学实验室/南开大学化学系进行博士后的研

究工作。2017 年正式加入上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室, 开展新型过渡金属催化剂、“活性”自由基聚合及可控烯烃配位聚合等方面的研究。



唐勇, 中国科学院上海有机化学研究所研究员。1986 年本科毕业于四川师范学院; 1992 年和 1996 年先后在中国科学院上海有机化学研究所获得硕士和博士学位。1996 年至 1999 年先后在美国科罗拉多州立大学和美国乔治城大学从事博士后研究; 1999 年 5 月入职上海有机化学研究所, 2000 年 1 月, 担任上海有机化学研究所“百人计划”项目研究员, 2015 年当选中国科学院院士。主要从事金属有机化学研究, 包括: 不对称催化, 烯烃聚合催化剂的设计、合成与应用, 叶立德化学以及天然产物全合成等。

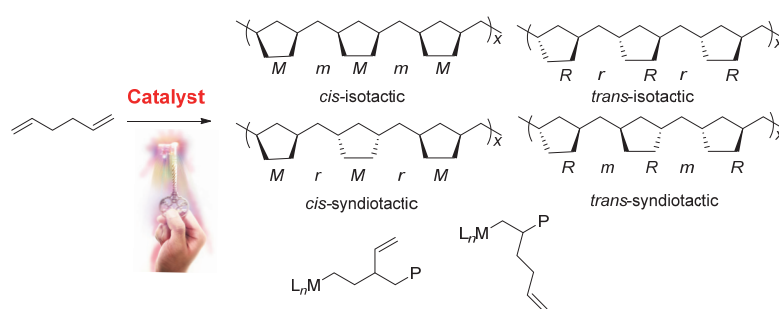
References

- [1] (a) Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H. *DE* 973626, 1953. (b) Natta, G.; Mitarbb, U. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 431.
- [2] Marvel, C. S.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1740.
- [3] Pasini, D.; Takeuchi, D. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 8983.
- [4] Makowski, H. S.; Shim, K. C.; Wilshinsky, Z. W. *J. Polym. Sci., Part A* **1964**, 2, 1549.
- [5] Cheng, N.; Khasat, N. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 825.
- [6] Boor, J., Jr. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**, Chapter 13.
- [7] Marvel, C. S.; Garrison Jr. W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4737.
- [8] Resconi, L.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4953.
- [9] Cavallo, L.; Guerra, G.; Corradini, P.; Resconi, L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1993**, 26, 260.
- [10] Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6270.
- [11] Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 91.
- [12] Jayaratne, K. C.; Keaton, R. J.; Henningsen, D. A.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10490.
- [13] Crawford, K. E.; Sita, L. R. *ACS Macro Lett.* **2014**, 3, 506.
- [14] Hustad, P. D.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11578.
- [15] Nomura, K.; Liu, J. Y.; Fujiki, M.; Takemoto, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14170.
- [16] Edson, J. B.; Coates, G. W. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1900.
- [17] Shi, X. C.; Wang, Y. X.; Liu, J. Y.; Cui, D. M.; Men, Y. F.; Li, Y. S. *Macromolecules* **2011**, 44, 1062.
- [18] Shi, X. C.; Tang, X. Y.; Li, Y. S. *Polymer* **2011**, 52, 3053.
- [19] Wang, B.; Wang, Y. X.; Cui, J.; Long, Y. Y.; Li, Y. G.; Yuan, X. Y.; Li, Y. S. *Macromolecules* **2014**, 47, 6627.
- [20] Park, S.; Takeuchi, D.; Osakada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3510.
- [21] Takeuchi, D.; Fukuda, Y.; Park, S.; Osakada, K. *Macromolecules* **2009**, 42, 5909.
- [22] Meinhard, D.; Wegner, M.; Kipiani, G.; Hearly, A.; Reuter, P.; Fischer, S.; Marti, O.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9182.
- [23] Takeuchi, D.; Matsuura, R.; Park, S.; Osakada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7002.
- [24] Miyamura, Y.; Kinbara, K.; Yamamoto, Y.; Praveen, V. K.; Kato, K.; Takata, M.; Takano, A.; Matsushita, Y.; Lee, E.; Lee, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3292.
- [25] Jian, Z.; Baier, M. C.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2836.
- [26] Jian, Z.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15845.
- [27] Jian, Z.; Mecking, S. *Macromolecules* **2016**, 49, 4395.
- [28] Schaverien, C. J. *Organometallics* **1994**, 13, 69.
- [29] Guo, F.; Nishiura, M.; Koshino, H.; Hou, Z. *Macromolecules* **2011**, 44, 2400.
- [30] Wang, H. B.; Zhao, Y. N.; Nishiura, M.; Yang, Y.; Luo, G.; Luo, Y.; Hou, Z. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 12624.

(Cheng, B.)

Review

Coordination Polymerization of α,ω -Diolefin: the Regulation of Polymer Microstructure by Catalyst



Yong Li, Xiao-Yan Wang*, Yong Tang
Acta Chim. Sinica **2021**, 79(), xx

This review focuses on the microstructure of polymers of α,ω -diolefins, and emphatically introduces how to regulate the polymer structure by designing and varying the catalyst structure.