科学通报 2022 年 第 67 卷 第 17 期: 1895 ~ 1907
香山科学会议专栏 评 述
第705次学术讨论会·新阶段聚烯烃的困境与高端突破机制

烯烃聚合助催化剂: 发展、应用和展望

王洋

中国科学院大学化学科学学院, 北京 101408
E-mail: wangyang21@ucas.ac.cn

2021-11-20 收稿, 2022-01-14 修回, 2022-02-25 接受, 2022-03-07 网络版发表
中国科学院大学启动经费(118900M028)资助

摘要 每年聚烯烃全球产量超1亿吨, 其被广泛应用到人类生产生活各个领域. 相比非均相聚合技术, 单活性中心金属催化均相烯烃聚合可以用于合成分子量分布较窄、链段长度可控, 以及插入率均匀的聚烯烃分子. 通过灵活地对聚烯烃分子结构进行调节, 可制备性能可调的聚烯烃材料, 能够应用到医疗包装器械等较高端领域. 实现高效均相聚合的关键在于选择合适的催化剂和助催化剂组合. 其中, 助催化剂的主要作用是与催化剂前体反应, 生成并稳定活性的金属阳离子, 后者是催化烯烃聚合的中心. 本文总结概括了烯烃聚合助催化剂领域近20年来较重要的工作, 包括新型结构研究: 单核、双核硼基、铝基以及聚合物基助催化剂; 活化机理研究: 用工业催化相关的吡啶胺基铪络合物作为示例展现催化剂和不同助催化剂复杂的化学反应过程; 聚合中的应用: 双核助催化剂及助催化剂结合配位链转移反应用于合成结构新颖的聚烯烃分子; 助催化剂促进催化剂失活反应的研究; 以及对助催化剂未来可能发展方向进行展望.

关键词 烯烃聚合, 助催化剂, 抗衡阴离子, 硼烷, 阴阳离子作用

聚烯烃是最大宗的合成高分子材料, 每年产量超过1亿吨, 可以轻松地填充超过4万个奥运会标准游泳池, 且产量还在逐年稳定上升. 聚烯烃应用广泛, 一方面, 其在价格以及性能之间取得了一个良好的平衡, 被大量用于替代传统材料, 譬如包装材料、汽车部件、印刷基底等; 另一方面, 其良好的化学稳定性、生物兼容性、透光能力、透气能力等优异的性能使其被用于防弹衣、手机镜头、人工氧肺膜和人工关节等高端领域[1].

单活性中心金属催化的溶液聚合法可精准地对聚烯烃链结构进行调控, 被较多应用于高性能高端聚烯烃的合成. 尽管溶液法均相聚合技术起步较晚, 产量比非均相烯烃聚合法低, 但其产量增长率高于传统非均相聚合[2]. 催化剂[3~7]和助催化剂[8,9]的协同发展对推动均相烯烃聚合具有决定性的作用. 本文将重点评述聚烯烃助催化剂发展的关键节点, 以及近20年助催化剂重要的结构创新、活化研究以及聚合应用等, 并将对助催化剂未来的发展方向作出展望.

1 聚烯烃助催化剂: 结构创新

1.1 甲基铝氧烷及修饰的甲基铝氧烷

20世纪70年代之前, 单活性中心催化的均相聚合由于其活性低的缺点, 主要用于研究非均相聚合反应的模型体系, 没有受到广泛关注. 1976年, Kaminsky课题组[10]偶然发现, 微量的空气进入聚合体系可以极大地加快均相烯烃聚合反应速率. 经过仔细的研究, Kaminsky课题组[11]排除了氧气及二氧化碳对反应的影响,

引用格式: 王洋. 烯烃聚合助催化剂: 发展、应用和展望. 科学通报, 2022, 67: 1895–1907
Wang Y. Olefin polymerization cocatalysts: Development, applications, and prospects (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1895–1907, doi: 10.1360/TB-2021-1209

© 2022《中国科学》杂志社

发现空气中痕量的水对加速反应起了重要作用，其水解烷基铝生成铝氧烷基簇，这也导致了甲基铝氧烷(methylaluminoxane，MAO)的发现．MAO迅速从实验室走进了工业界，促进了均相烯烃聚合的蓬勃发展．

MAO是甲基铝经可控水解制备的烷氧基铝团簇，其并没有明确的结构(图1a)．而修饰的甲基铝氧烷(modified methylaluminoxane，MMAO)是异丁基铝经可控水解制备的产物[12]．一般认为，MAO在聚合中主要起两种作用：(1) 烷基化金属卤代物前体生成金属烷基络合物；(2) 活化烷基金属络合物生成阳离子活性中心．此外，MAO还可移除反应体系中微量的水氧等杂质避免催化剂失活，从而保持体系的高活性．

尽管MAO在工业聚合领域取得了巨大的成功，但是对其结构的剖析始终没有明确的结论．一般认为，其结构在溶液中是动态变化的，这也给相关研究增加了困难[13]．针对该难题，人们尝试对“分子型”MAO分子进行合成及研究．2021年，Zuccaccia和Ehm课题组[14]成功合成了具有明确结构的类MAO分子，其可以同时烷基化以及活化催化剂前体，且在乙烯聚合中表现出良好的活性(图1b)．合成“分子型”MAO的这种策略有可能被拓展到其他类MAO分子的合成，并有望在高温溶液聚合中得到应用．

1.2 硼基及铝基助催化剂

鉴于MAO结构上的不确定性，研究人员尝试寻找具有明确结构的分子作为助催化剂用于烯烃聚合研究，这样可以有效利用核磁这一研究均相反应的有力工具．这类分子需要满足至少两个条件：(1) 有效对聚烯烃催化剂进行活化；(2) 活化催化剂后生成稳定的抗衡阴离子[15]．Jordan是该方向的先驱，其课题组[16]率先使用四苯基硼盐作为助催化剂用于活化机理的研究，尽管其活性不高，但该工作激发了科研界对烯烃聚合中离子对分离作用的研究兴趣．1992年，Marks课题组[17]以及陶氏化学Ewen和Elder[18]在高效聚烯烃助催化剂上几乎同时取得了突破，Marks课题组[17]使用全氟苯基硼作为助催化剂(图1c，X=B)，成功实现了乙烯的高效溶液聚合．这一发现在两年内实现了全氟苯基硼助催化剂从实验室到工业界的应用转化，是一个极好的从基础科研突破到工业应用的例子．不限于硼基助催化剂，基于第三族元素的铝基助催化剂也受到了关注，全氟苯基铝同样可以促进烯烃聚合(图1c，X=Al)．有趣的是，其可以从同一金属攫取2个烷基，从而生成双阳离子金属络合物；含铝基阴离子催化剂的优势在于较易重结晶，有利于对活化机理的研究[19]；但其合成及安全性存在问题，因此并未取得工业化应用．

改变硼原子上连接的全氟芳基基团是制备高效的聚烯烃助催化剂的有效策略，Marks课题组[20,21]合成了全氟联苯基助催化剂(图1d)．另一种制备助催化剂的研究思路是合成含双核硼结构的助催化剂，Marks课题组[22]制备了苯基对位取代的双核硼基助催化剂(图1e)，并对其催化性能进行了深入研究：其可以增加聚合的活性及提高聚合物的分子量，可以用双核助催化剂拉近金属-金属距离造成的协同效应解释．类似地，加拿大Piers课题组[23,24]制备了类蒽基以及苯基邻位取代双核硼基助催化剂(图1f，g)．

降低阴离子的电荷密度有利于得到配位性更弱的抗衡阴离子，可以增加阳离子的电荷密度，进而提高聚合活性．基于该理念，陶氏化学的LaPointe等人[25]合成了咪唑配位的助催化剂，其催化烯烃聚合具备较好的活性(图1h)；碳硼烷阴离子电荷分散在整个球体表面，具有极低的配位能力，被认为是最弱阴离子候选者之一[26]．Ozerov课题组及陶氏化学的Klosin[27]联合报道了基于碳硼烷基的助催化剂的制备及应用研究，测试结果表明，含氯的碳硼烷基助催化剂具有高活性的特点，可与三甲基苯基阳离子四全氟苯基硼媲美(图1i)．

含四全氟苯基硼阴离子的助催化剂非常重要．2019年，Marks课题组[28]报道了烷基溶剂可溶的硼盐基助催化剂(图1j，X=(p-n-C_8H_{17}-Ph)$_3$C)，通过分子工程将长烷烃链分子引入其阳离子部分，增加了其在非极性溶剂中的溶解度．该研究为非胺基助催化剂在烷烃溶剂中聚合的应用提供了解决方案．最近，Shiono和Tanaka课题组[29]合成了(近)全氟苯基的硼基助催化剂，其在烷烃溶剂中可溶，并具备良好的催化乙烯聚合的能力(图1k)．

1.3 负载型多核助催化剂

多核助催化剂可以用负载的方式制备，Frechet课题组[30]应用高分子为载体制备了负载型催化剂并进行聚合研究(图1l)．虽然形成的催化剂没有与载体通过化学键直接链接，但是由于催化剂和载体均具有高极性，而生成的聚烯烃是低极性分子，催化剂与载体间作用力较强，因此避免了催化剂流浸的问题．类似地，将带有烯基官能团的助催化剂与苯乙烯聚合生成含助催化剂的聚合物，可用于催化乙烯和丙烯的淤浆聚合来制

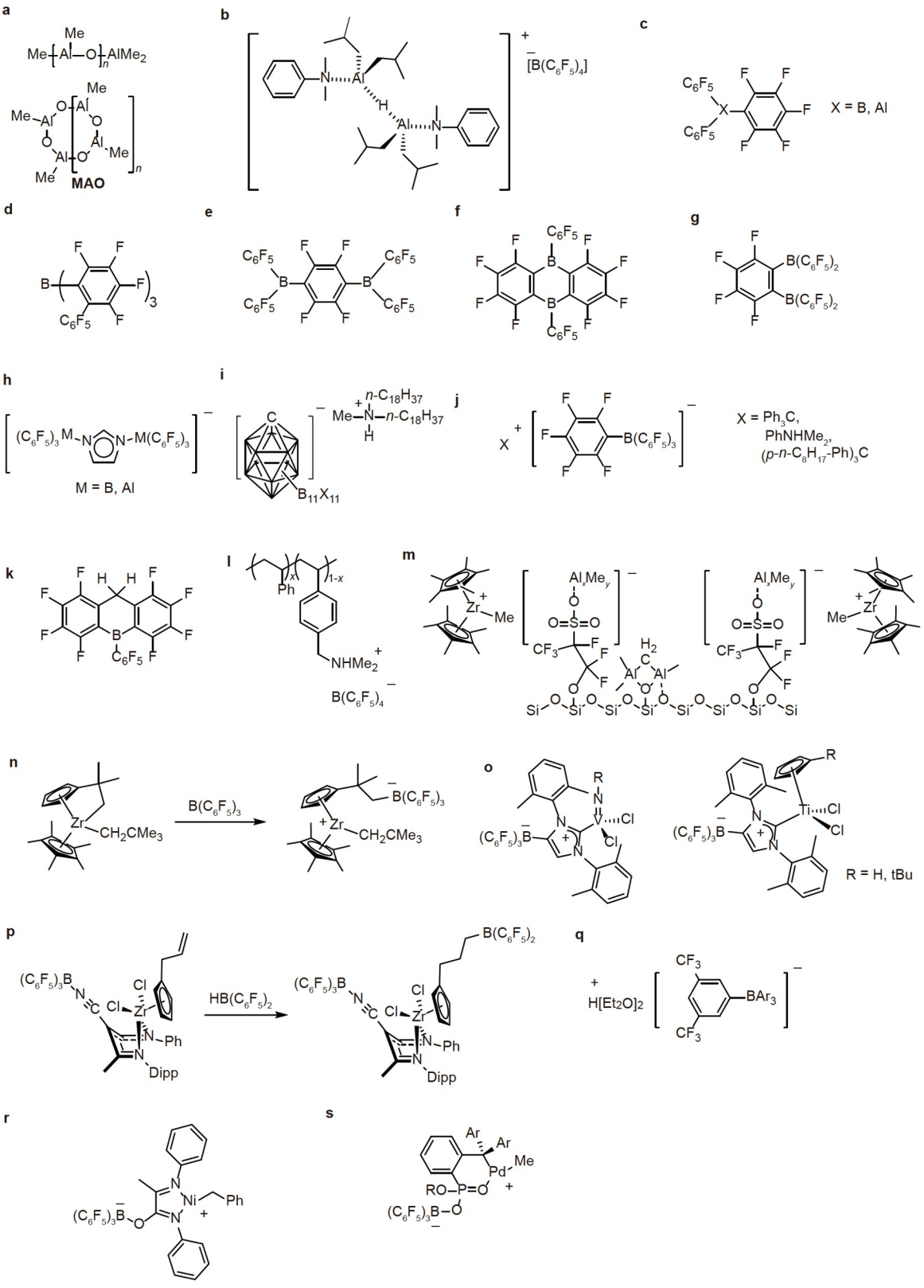


图 1 助催化剂示例
Figure 1 Examples of cocatalysts

备高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯以及聚丙烯，可以有效避免聚合釜的积垢现象[31]．最近，Jakle课题组[32]合成了含有机硼修饰的聚合物分子，但是并未将其应用于聚合研究．使用无机氧化物为载体的方法也较为常见，Jones课题组[33]使用磺酸盐修饰的氧化硅表面作为载体，成功合成了负载型茂金属催化剂(图1m)．通过助催化剂分子工程，Busico课题组[34]将极性基团引入助催化剂并与$MgCl_2$负载来制备分子基的负载型助催化剂．Marks课题组[35]使用硫酸处理的氧化铝可以直接作为烯烃聚合助催化剂，其性质与分子型助催化剂不同，具有更低的插入率和较低的活性．

1.4 成内盐型助催化剂

将助催化剂通过共价键与催化剂连接有可能具备不同的催化性能，这是开展助催化剂研究的新路径．Hessen课题组[36]发现，助催化剂可以与催化剂前体直接作用，生成的内盐分子可以高效催化烯烃分子二聚(图1n)．Nomura课题组[37,38]发展了含弱配位阴离子的配体，制备了含钒及钛中心金属的一系列聚烯烃催化剂(图1o)．Erker课题组[39]发展了硼氢化-活化的一锅法方法用于内盐型助催化剂的制备，这提供了一种通用的合成此类助催化剂的新思路(图1p)．

1.5 后过渡金属催化烯烃聚合中的助催化剂

后过渡金属催化烯烃聚合是近年来研究的热点，较前过渡金属而言，其对氧、氮等杂原子具备较好的耐受性，可以催化乙烯分子和极性单体的共聚合以制备极性聚烯烃分子，这一特点也有利于其配体设计[40~42]．对后过渡金属络合物的活化也需要助催化剂的参与，MAO/MMAO常被用于金属卤化物的烷基化以及阳离子化过程，与活化前过渡金属卤化物类似．对于金属烷基卤化物，可以使用四芳基硼酸盐的钠盐攫取卤原子，从而生成活性的金属阳离子中心[43]．对于金属烷基络合物，可以使用硼烷(图1d)或带有弱配位阴离子的强质子酸(图1q)对其进行活化，目的是生成活性金属阳离子中心[44,45]．不同于前过渡金属催化剂，助催化剂可作用于后过渡金属催化剂的配体远端，以实现活化反应．Bazan课题组[46]在2001年报道了$B(C_6F_5)_3$配位的内盐型镍基催化剂，较中性镍络合物，活性大大提高(图1r)．Jordan课题组[47]使用类似的策略制备了高活性钯基催化剂(图1s)．类似地，使用MMAO作为助催化剂可以对钴基催化剂进行活化，制备聚乙烯-聚丙烯酸甲酯多嵌段聚合物[48]．最近，陈昶乐课题组[49]报道了一种基于Bu_2Mg的助催化剂，可以普适地活化二亚胺基镍、胺基吡啶镍等经典的催化剂，具有高活性的优点，可以制备具有优良性能、分子量超过100万的聚烯烃分子，拉伸强度达47.4 MPa，断裂伸长率达1020%．

2 活化机理

对于含卤化物或胺基配体的金属络合物来说，一般需采用MAO或/和烷基铝对络合物进行烷基化与活化，生成含阳离子的真实催化剂(图2(1))．该活化过程对于某些金属配合物可引起催化剂结构的改变．与MAO相比，使用硼基助催化剂对体系进行活化，尤其是对金属烷基络合物进行活化，可以较好地研究催化剂的活化过程．硼烷基催化剂可直接攫取催化剂的烷基配体生成含紧密离子对的真实催化剂，值得注意的是，这个活化过程是可逆的(图2(2))．三苯基甲基阳离子四全氟苯基硼助催化剂同样可以攫取烷基配体，生成含疏松离子对的真实催化剂．由于四全氟苯基硼基有较弱的配位能力，因此其阴阳离子距离比前者长，一般展示出更高的催化活性(图2(3))．铵基-四全氟苯基硼助催化剂通过酸碱反应攫取金属烷基可生成具有疏松离子对的真实催化剂，伴随一分子量胺的生成(图2(4))．值得说明的是，当加入亚当量前述助催化剂用于体系活化时，会生成甲基桥连双核金属络合物．催化剂还可以通过与助催化剂中有较强酸性的碳氢键反应进行活化(图2(5))．另外，当体系中加入三甲基铝进行活化时，催化剂易与铝络合生成双金属络合物，其在某些催化体系中被认为是休眠物种(图2(6))．

3 助催化剂活化吡啶胺基铪络合物

吡啶胺基铪催化剂是合成商业化嵌段烯烃聚合物(olefin block copolymers，OBC)的两个主催化剂之一，其可以合成聚烯烃软链段，具有高的α-烯烃插入率及良好的高温稳定性．其还可以催化丙烯高温聚合合成高等规度聚丙烯，以及催化乙烯及丙烯活性聚合合成聚乙烯和聚丙烯兼容剂[50~52]．鉴于其在工业烯烃聚合的重要地位，对其活化过程的研究是聚烯烃化学研究的热点[53]．

工业应用的吡啶胺基铪络合物具有3根铪碳键，其中包括1根芳基-铪键以及2根甲基-铪键(图3A)．当使用三全氟苯基硼或者碳正离子基助催化剂对催化剂进行活化时，可攫取甲基生成铪阳离子中间体A-1或A-2(图

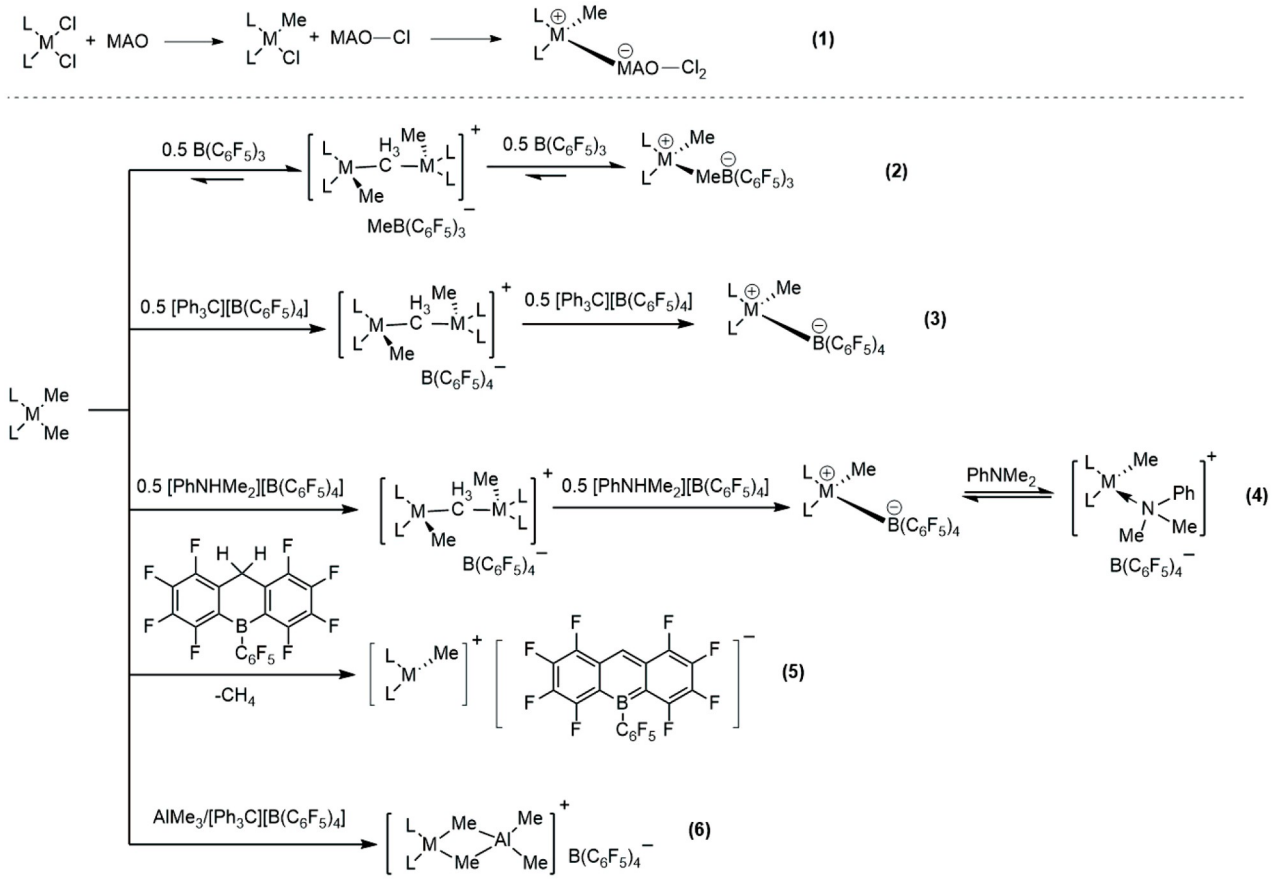


图 2 助催化剂活化金属络合物机理
Figure 2 General scheme of activation mechanism of metal complexes with cocatalysts

3(1), (2)). 有趣的是, 使用烷胺基助催化剂参与活化时, 芳基碳铪键首先被质子化生成中间体A-3, 其缓慢发生分子内酸碱反应消除甲烷得到阳离子络合物A-4(图3(3)). 值得注意的是, 前述反应得到的阳离子络合物并不是真实的聚合催化剂, 当与烯烃作用时, 其经一分子烯烃分子插入芳基碳铪键生成含七元环铪的络合物阳离子B, 后者被认为是聚合中真正的催化剂分子, 可以引发烯烃的快速聚合(图3B)[54,55]. 由于烯烃插入铪碳键的速率较烯烃聚合慢, 对于吡啶胺基铪体系, 一般仅有少量催化剂前体得到活化, 这也造成了其利用效率比较低的问题[56]. 尽管通过催化剂结构优化可以提高其利用率, 但还是难以达到100%活性中心的理想要求[57]. 另一方面, 烯烃插入后可以形成多种异构体, 例如丙烯分子插入后可以形成最多8种同分异构体, 这些异构体可能展现不同的催化性能, 从而使催化体系呈现多中心的特点[58]. 值得注意的是, 当使用芳胺基助催化剂对结构相似的络合物A和D分别进行活化研究时, 尽管其都发生了异丙基甲基的碳氢活化, 产物结构类似, 但是其反应中间体并不相同, 这也体现了聚烯烃催化剂活化过程的复杂性(图3(4), (5)).

4 助催化剂参与的催化剂失活研究

当使用MAO作为助催化剂时, 由于MAO中存在烷基铝和烷氧基铝的平衡反应, 少量释放出来的烷基铝可以与络合物的配体骨架作用, 从而改变催化剂的结构, 使其变为其他催化物种或导致催化剂失活(图4(a))[59]. 另一方面, 游离的三甲基铝可与催化金属形成双金属甲基桥连络合物, 造成催化剂失活(图4(b))[60,61].

聚烯烃催化剂由于其带有高度正电性阳离子的特点, 因此极易与路易斯碱作用生成络合物. 对于含胺的助催化剂结构, 活化后的游离胺是良好的路易斯碱, 其

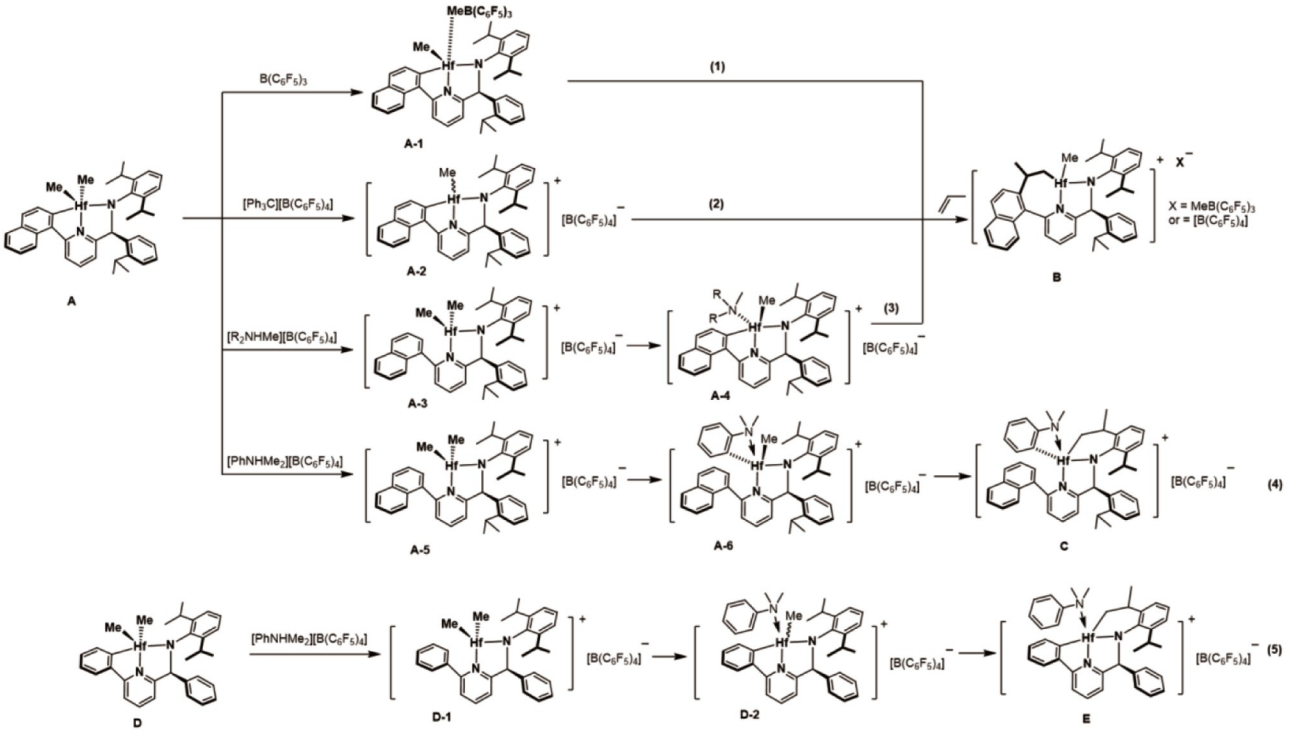


图 3 不同助催化剂活化吡啶胺基铪机理

Figure 3 Reaction pathways of activation of pyridoamido halfium with different cocatalysts

与金属配位后α位酸性增强, 可与金属烷基发生分子内酸碱反应生成氮杂金属三元环络合物[62]. 由于氮原子的配位稳定作用, 此络合物较难发生烯烃插入, 或插入一分子烯烃后生成稳定的五元环络合物, 造成催化剂失活(图4(c))[63]. 同时, 游离胺催化的活性中心与芳基溶剂的反应也是可能的催化剂失活路径[64]. 为防止游离的路易斯碱或其他杂质分子影响反应, 一般在聚合体系中加入少量的MAO分子作为掩蔽剂, Collins课题组[65]报道了一种可以不影响金属活性中心的大位阻铝基分子作为移除路易斯碱的分子型掩蔽剂. 含氟助催化剂阴离子尽管具有极低的碱性, 但仍有可能与高活性的金属阳离子发生反应, 一般表现为五氟苯基转移到金属阳离子的反应[66], 由于烯烃插入金属-芳基的速率较低, 从而导致催化剂的失活. 使用硼烷活化的催化剂分子也可能失去一分子甲烷, 造成催化剂失活[67].

5 聚合中的阴阳离子聚集效应

聚合一般采用低介电常数的溶剂, 而催化剂由带有高正电荷密度的金属阳离子及分散电荷的弱配位阴离子组成, 一般认为其在溶液中以阴阳离子对的形式存在(图5(a))[68]. 两个或多个催化剂离子对可能聚集组装成更大的离子簇, 其存在已经被包括液相核磁在内的表征手段所证实, 也被认为可以对聚合产生影响. 使用核磁扩散续谱(diffusion ordered spectroscopy, DOSY)实验是研究溶液中离子聚集的有效手段. 一般认为, 含有紧密离子对($MeB(C_6F_5)_3^-$)的催化剂分子比疏松离子对($B(C_6F_5)_4^-$)的聚集度大, 且在低温环境及低极性溶剂中分子的聚集度较大[69,70]. 关于聚集效应研究的一个重要课题是建立其与催化活性的关系, 但是有一定难度. 一般认为, 与紧密离子对相比, 疏松的离子对催化烯烃聚合活性较高, 在极性较大的溶剂中的聚合活性一般可以提升. 可以认为, 大极性溶剂能够更好地稳定金属阳离子, 促进正负电荷的分离. 对于聚集效应比较有趣的一种现象是“三苯基甲基阳离子”效应: 加入过量助催化剂可以提高催化效率. 一般认为, 三苯基甲基阳离子可以与阴离子复合, 生成“超级阴离子”从而促进电荷分离(图5(b)).

针对阴阳离子自身的聚集现象, 2020年Macchioni和Zuccaccia课题组[71]报道了基于硼烷以及三苯基甲基四五氟苯基硼的研究. 他们发现聚集效应对硼烷催化

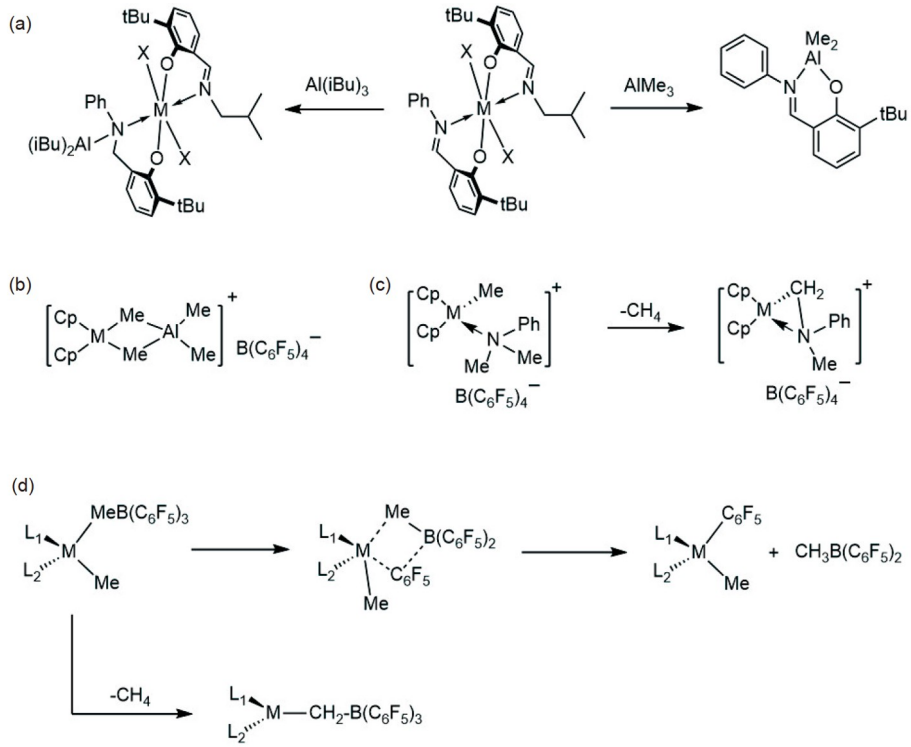


图 4　助催化剂导致的催化剂失活机理. (a) 烷基铝引起的配体结构改变或配体转移; (b) 甲基桥连休眠催化物种; (c) 胺分子促进的催化剂失活; (d) C_6F_5基团转移或消除甲烷造成的催化剂失活

Figure 4　Cocatalysts involved deactivation of catalysts. (a) Ligand structure change or ligand exchange induced by alkyl aluminum; (b) methyl bridging dormant catalytic species; (c) amine promoted catalyst deactivation; (d) catalyst deactivation caused by C_6F_5 group transfer or methane elimination

活性的影响较大，而对三苯基甲基阳离子四五氟苯基硼基本无影响. 该现象可以用后者阴阳电荷之间分离度较好、而前者形成较紧密的离子对来解释，聚集效应可以拉大阴阳离子距离，使烯烃分子插入势垒变低，从而达到增加活性的效果.

6　助催化剂的应用

6.1　烷烃溶剂可溶助催化剂

工业常用烷基溶剂为聚合媒介，含三苯基甲基阳离子的助催化剂由于溶解度原因在烷基溶剂中没有活性. 为解决这一问题, 2019年, Marks课题组[28]报道了三苯基甲基阳离子基烷烃溶剂可溶助催化剂. 令人惊奇的是，其在甲基环己烷中较极性更强的甲苯具有更高的活性和更高的支化度(图6(a))，可以从乙烯直接合成高支化度、低分子量的聚烯烃分子，后者的性能可与商业合成润滑油媲美. 其支化度分布以及分子量基本不随反应时间变化，且催化剂具有较好的稳定性(图6(b), (c)). 值得一提的是, 甲苯中聚合得到的产物在室温是蜡状固体，而甲基环己烷中制得的是液态分子. 机理研究表明，催化剂阴阳离子聚集行为并不是其具有高活性的原因. 计算化学研究认为低极性溶剂中, 乙烯分子对金属阳离子较溶剂分子有更强的竞争配位能力: 烯烃分子的配位能力较溶剂分子更强, 使其表观浓度更高, 因此活性也得到了提升(图7(a)).

6.2　双核及多核助催化剂

生命体内有多核金属酶通过协同作用来加速和调控催化反应，其相对较短的金属-金属距离是协同催化的关键. 将这一金属-金属相互作用应用于烯烃聚合可以达到协同催化的目的. Marks课题组[6,72~74]在这一领域做了大量工作，开发了多种双核金属催化剂及双核硼烷和双核硼酸盐助催化剂. 当使用双核催化剂和双核助催化剂的组合时，普遍可以得到更高分子量、更高插入率的聚合物分子. 该现象可以用双核催化剂以及助催化剂较相应的单核催化剂具有增强的亲核性解释(图7(b)).

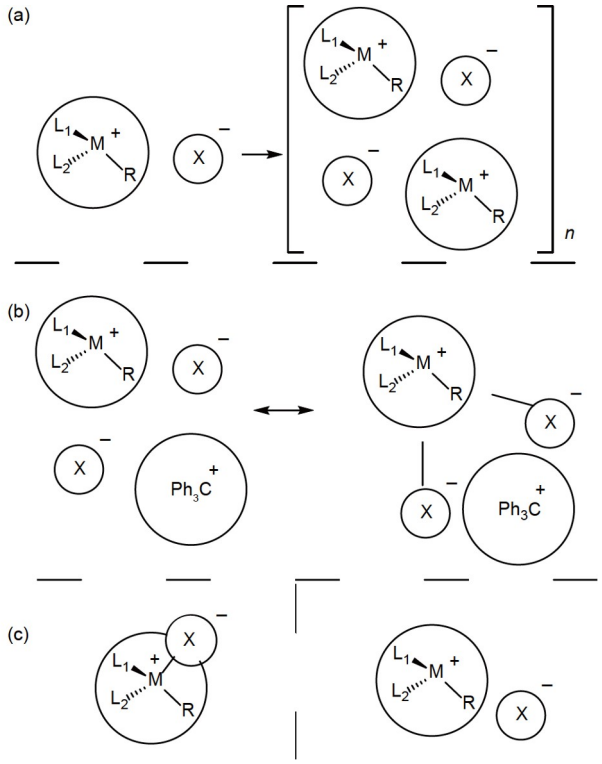


图 5 聚烯烃催化剂阴阳离子聚集模式. (a) 阴阳离子聚集简图; (b) 超级阴离子引发的电荷分离; (c) 紧密离子对(左)以及疏松离子对(右)

Figure 5 Aggregations of anions and cations of polymerization catalysts. (a) Scheme of aggregation of anions and cations; (b) charge separation induced by superanions; (c) tight ion pairs (left) and loose ion pairs (right)

6.3 两种不同助催化剂

对于催化剂活化来说, 一般使用单一助催化剂对其进行活化, 使用两种不同助催化剂的聚合反应罕见报道. 不同助催化剂活化同一催化剂表现出的活性和插入率有所不同. Sita课题组[75]巧妙地利用不同助催化剂催化烯烃插入率不同这一性质, 首先考察了乙烯-α烯烃聚合中助催化剂对插入率的影响, 发现使用硼烷助催化剂α-烯烃插入率较低, 因其生成较紧密的离子对; 使用硼酸盐基助催化剂可得到较高插入率的聚合物分子, 因其形成较疏松的离子对, 有利于α-烯烃插入. 进一步, Sita课题组[75]使用茂基络合物作为催化剂, 借助$ZnEt_2$作为链转移试剂, 应用配位可逆链转移聚合反应, 成功合成了具有软硬链段的烯烃嵌段聚合物, 这也为合成烯烃基嵌段聚合物提供了新思路(图7(c)).

7 结论和展望

烯烃聚合助催化剂伴随着聚烯烃工业的发展, 取得了长足的进步, 涌现了一批新型结构, 并开发了一系列新的聚合方法. 从以往工作不难认识到, 助催化剂对聚合的影响巨大, 改变助催化剂的结构可以有效地对聚合的活性、分子量、等规度、插入率等关键参数进行调节, 不同助催化剂可以活化同一催化剂产生不同活性物种, 而相同助催化剂对结构类似的催化剂的活化结果也可能相去甚远, 难以凭借经验去推测.

出于对新型聚烯烃结构的需求, 基于助催化剂结构创新以及聚合方法的开发仍然将是烯烃聚合化学助催化剂研究的主流方向, 深入研究助催化剂的活化以及失活机理对于聚合过程的深入理解有重要意义. 考察已报道的具有高路易斯酸性的化合物[76~78]以及开发新型官能化助催化剂, 发展外界刺激可响应助催化剂结构可能是未来发展方向之一; 将助催化剂与现有催化方法结合, 譬如配位链转移聚合反应结合用于新型聚烯烃分子合成, 可能是未来发展方向之二; 随着计算机硬件以及算法的进步, 计算化学对于理解助催化剂对聚合的影响有所帮助[79,80], 将计算与实验数据结合, 通过大数据以及人工智能对新型高效助催化剂结构进行预测, 是可能的未来发展方向之三.

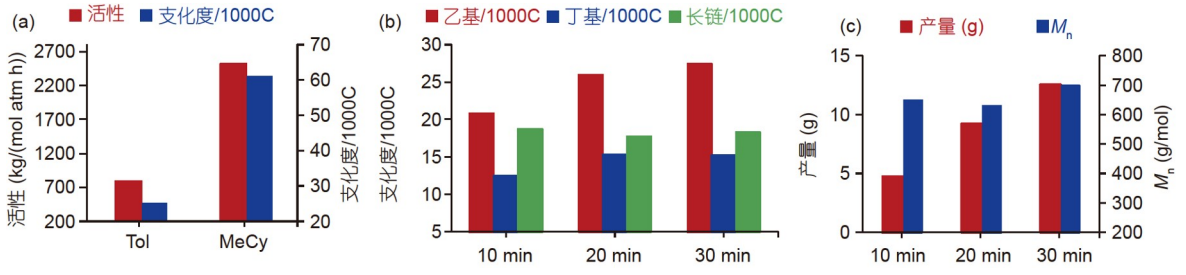


图 6 烷烃溶剂可溶助催化剂在甲基环己烷和甲苯中催化乙烯聚合. (a) 甲苯和甲基环己烷溶剂中聚合活性以及支化度的对比; (b) 不同反应时间产物支化度的变化趋势; (c) 不同反应时间产物产量以及分子量的变化趋势

Figure 6 Aliphatic solvent soluble cocatalyst catalyzed ethylene polymerization in MeCy and toluene. (a) Comparison of polymerization activity and branching degree in toluene and MeCy; (b) trend of product branching degree at different time; (c) trend of product yield and molecular weight at different time

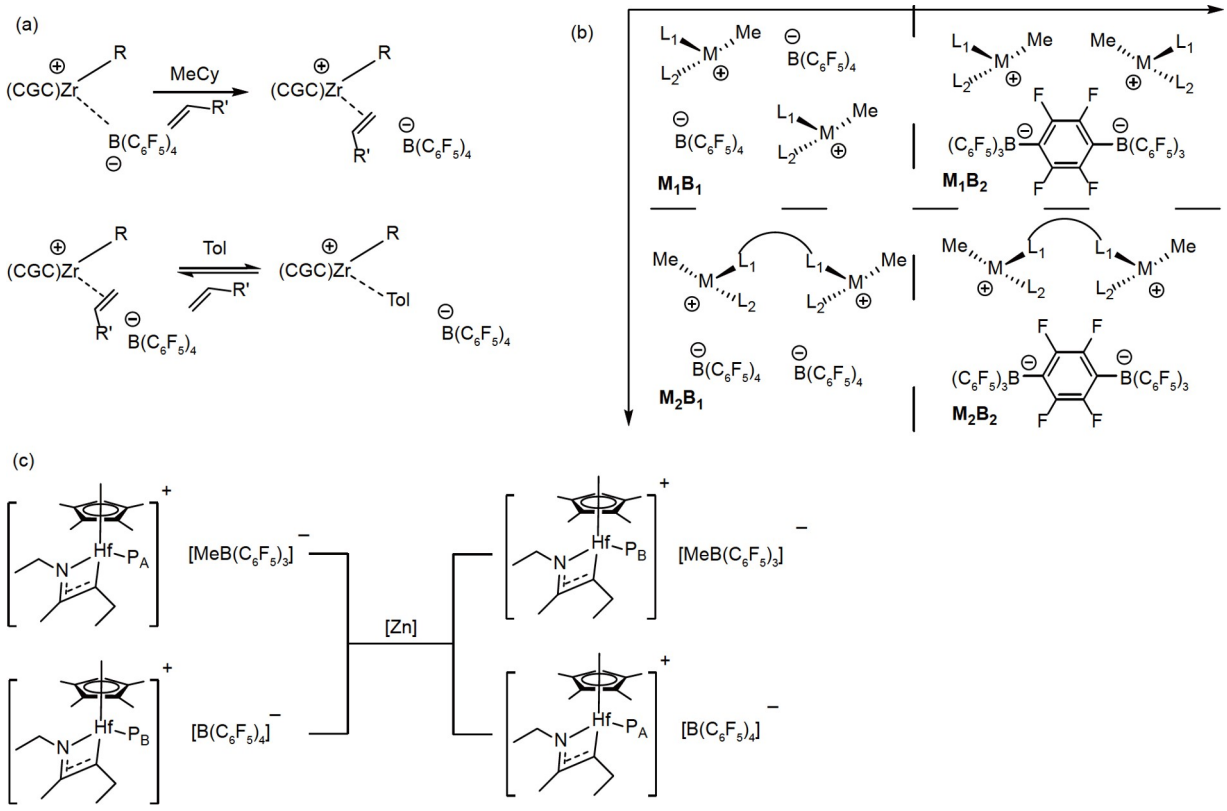


图 7 助催化剂在聚合中应用. (a) 溶剂与烯烃分子对金属中心竞争配位示意图; (b) 第四族催化剂-助催化剂核效应示意图; (c) 锌促进的具不同阴离子铪催化剂烷基交换示意图

Figure 7 Applications of cocatalysts in polymerization. (a) Scheme of the competitive coordination between solvent and olefin molecule for metal center; (b) nuclearity matrix of group 4 catalyst-cocatalyst; (c) zinc-promoted alkyl group exchange of hafnium catalysts with different anions

参考文献

1 Sauter D W, Taoufik M, Boisson C. Polyolefins, a success story. Polymers, 2017, 9: 185–197

2 Baier M C, Zuideveld M A, Mecking S. Post-metallocenes in the industrial production of polyolefins. Angew Chem Int Edit, 2014, 53: 9722–9744

3 Klosin J, Fontaine P P, Figueroa R. Development of group IV molecular catalysts for high temperature ethylene-α-olefin copolymerization reactions. Acc Chem Res, 2015, 48: 2004–2016

4 Makio H, Terao H, Iwashita A, et al. FI catalysts for olefin polymerization—A comprehensive treatment. Chem Rev, 2011, 111: 2363–2449

5 Flisak Z, Sun W H. Progression of diiminopyridines: From single application to catalytic versatility. ACS Catal, 2015, 5: 4713–4724

6 Delferro M, Marks T J. Multinuclear olefin polymerization catalysts. Chem Rev, 2011, 111: 2450–2485

7 Chen C. Designing catalysts for olefin polymerization and copolymerization: Beyond electronic and steric tuning. Nat Rev Chem, 2018, 2: 6–14

8 Chen E Y X, Marks T J. Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: Activators, activation processes, and structure-activity relationships. Chem Rev, 2000, 100: 1391–1434

9 Bochmann M. The chemistry of catalyst activation: The case of group 4 polymerization catalysts. Organometallics, 2010, 29: 4711–4740

10 Andresen A, Cordes H G, Herwig J, et al. Halogen-free soluble ziegler catalysts for the polymerization of ethylene. Control of molecular weight by choice of temperature. Angew Chem Int Edit, 1976, 15: 630–632

11 Kaminsky W. Discovery of methylaluminoxane as cocatalyst for olefin polymerization. Macromolecules, 2012, 45: 3289–3297

12 Trefz T K, Henderson M A, Wang M Y, et al. Mass spectrometric characterization of methylaluminoxane. Organometallics, 2013, 32: 3149–3152

13 Joshi A, Zijlstra H S, Liles E, et al. Real-time analysis of methylalumoxane formation. Chem Sci, 2021, 12: 546–551

14 Zaccaria F, Zuccaccia C, Cipullo R, et al. Methylaluminoxane's molecular cousin: A well-defined and "complete" al-activator for molecular olefin polymerization catalysts. ACS Catal, 2021, 11: 4464–4475

15 Riddlestone I M, Kraft A, Schaefer J, et al. Taming the cationic beast: Novel developments in the synthesis and application of weakly coordinating

anions. Angew Chem Int Edit, 2018, 57: 13982–14024
16 Jordan R F, Bajgur C S, Willett R, et al. Ethylene polymerization by a cationic dicyclopentadienyl zirconium(IV) alkyl complex. J Am Chem Soc, 1986, 108: 7410–7411
17 Yang X, Stern C L, Marks T J. Cation-like homogeneous olefin polymerization catalysts based upon zirconocene alkyls and tris(pentafluorophenyl) borane. J Am Chem Soc, 1991, 113: 3623–3625
18 Ewen J A, Elder M J. Preparation of metallocene catalysts for polymerization of olefins. European Patent Application, EP426637A2, 1991-05-08
19 Chen E Y X, Kruper W J, Roof G, et al. "Double activation" of constrained geometry and *ansa*-metallocene group 4 metal dialkyls: Synthesis, structure, and olefin polymerization study of mono- and dicationic aluminate complexes. J Am Chem Soc, 2001, 123: 745–746
20 Chen Y X, Yang S, Stern C L, et al. Organo-Lewis acids as cocatalysts in cationic metallocene polymerization catalysis. Unusual characteristics of sterically encumbered tris(perfluorobiphenyl)borane. J Am Chem Soc, 1996, 118: 12451−12452
21 Chen Y X E, Metz M V, Li L, et al. Sterically encumbered (perfluoroaryl) borane and aluminate cocatalysts for tuning cation-anion ion pair structure and reactivity in metallocene polymerization processes. A synthetic, structural, and polymerization study. J Am Chem Soc, 1998, 120: 6287–6305
22 Li H, Li L, Marks T J, et al. Catalyst/cocatalyst nuclearity effects in single-site olefin polymerization. Significantly enhanced 1-octene and isobutene comonomer enchainment in ethylene polymerizations mediated by binuclear catalysts and cocatalysts. J Am Chem Soc, 2003, 125: 10788–10789
23 Williams V C, Dai C, Li Z, et al. Activation of $[Cp_2ZrMe_2]$ with new perfluoroaryl diboranes: Solution chemistry and ethylene polymerization behavior in the presence of $MeAl(BHT)_2$. Angew Chem Int Edit, 1999, 38: 3695–3698
24 Williams V C, Piers W E, Clegg W, et al. New bifunctional perfluoroaryl boranes. Synthesis and reactivity of the *ortho*-phenylene-bridged diboranes 1,2-$[B(C_6F_5)_2]_2C_6X_4$ (X=H, F). J Am Chem Soc, 1999, 121: 3244–3245
25 LaPointe R E, Roof G R, Abboud K A, et al. New family of weakly coordinating anions. J Am Chem Soc, 2000, 122: 9560–9561
26 Reed C A, Xie Z, Bau R, et al. Closely approaching the silylium ion (R_3Si^+). Science, 1993, 262: 402–404
27 Gunther S O, Lai Q, Senecal T, et al. Highly efficient carborane-based activators for molecular olefin polymerization catalysts. ACS Catal, 2021, 11: 3335–3342
28 Gao Y, Chen J, Wang Y, et al. Highly branched polyethylene oligomers via group IV-catalysed polymerization in very nonpolar media. Nat Catal, 2019, 2: 236–242
29 Nakashima T, Nakayama Y, Shiono T, et al. Neutral, noncoordinating, and hydrocarbon-soluble protic cocatalyst for olefin polymerization. ACS Catal, 2021, 11: 865–870
30 Roscoe S B, Frechet J M J, Walzer J F, et al. Polyolefin spheres from metallocenes supported on noninteracting polystyrene. Science, 1998, 280: 270–273
31 Ono M, Hinokuma S, Miyake S, et al. Boron-containing compound, its polymer, catalyst comprising the polymer and metallocene compound, and producing polyolefin. European Patent Application, EP0710663A1, 1996-05-08
32 Cui C, Bonder E M, Jäkle F. Weakly coordinating amphiphilic organoborate block copolymers. J Am Chem Soc, 2010, 132: 1810–1812
33 Hicks J C, Mullis B A, Jones C W. Sulfonic acid functionalized SBA-15 silica as a methylaluminoxane-free cocatalyst/support for ethylene polymerization. J Am Chem Soc, 2007, 129: 8426–8427
34 Busico V, Guardasole M, Cipullo R, et al. Supported heterogeneous co-catalyst system for the polymerization of olefins. PCT International Application, WO2004078804A2, 2004-09-16
35 Zhang J, Mason A H, Motta A, et al. Surface vs homogeneous organo-hafnium catalyst ion-pairing and ligand effects on ethylene homo- and copolymerizations. ACS Catal, 2021, 11: 3239–3250
36 van der Heijden H, Hessen B, Orpen A G. A zwitterionic zirconocene alkyl complex as a single-component α-olefin dimerization catalyst. J Am Chem Soc, 1998, 120: 1112–1113
37 Igarashi A, Kolychev E L, Tamm M, et al. Synthesis of (imido)vanadium(V) dichloride complexes containing anionic N-heterocyclic carbenes that contain a weakly coordinating borate moiety: New MAO-free ethylene polymerization catalysts. Organometallics, 2016, 35: 1778–1784
38 Nomura K, Nagai G, Nasr A, et al. Synthesis of half-titanocenes containing anionic N-heterocyclic carbenes that contain a weakly coordinating borate moiety, $Cp'TiX_2$(WCA-NHC), and their use as catalysts for ethylene (co)polymerization. Organometallics, 2019, 38: 3233–3244
39 Rojas R S, Peoples B C, Cabrera A R, et al. Synthesis and structure of bifunctional zirconocene/borane complexes and their activation for ethylene polymerization. Organometallics, 2011, 30: 6372–6382
40 Luckham S L J, Nozaki K. Toward the copolymerization of propylene with polar comonomers. Acc Chem Res, 2021, 54: 344–355
41 Guo L, Dai S, Sui X, et al. Palladium and nickel catalyzed chain walking olefin polymerization and copolymerization. ACS Catal, 2016, 6: 428–441
42 Mecking S, Schnitte M. Neutral nickel(II) catalysts: From hyperbranched oligomers to nanocrystal-based materials. Acc Chem Res, 2020, 53:

2738–2752
43 Kleigrewe N, Steffen W, Blömker T, et al. Chelate bis(imino)pyridine cobalt complexes: Synthesis, reduction, and evidence for the generation of ethene polymerization catalysts by Li^+ cation activation. J Am Chem Soc, 2005, 127: 13955–13968
44 Chen Z, Leatherman M D, Daugulis O, et al. Nickel-catalyzed copolymerization of ethylene and vinyltrialkoxysilanes: Catalytic production of cross-linkable polyethylene and elucidation of the chain-growth mechanism. J Am Chem Soc, 2017, 139: 16013–16022
45 Brookhart M, Grant B, Volpe Jr. A F. $[(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4B]\text{-}[H(OEt_2)_2]^+$: A convenient reagent for generation and stabilization of cationic, highly electrophilic organometallic complexes. Organometallics, 1992, 11: 3920–3922
46 Lee B Y, Bazan G C, Vela J, et al. α-Iminocarboxamidato-nickel(II) ethylene polymerization catalysts. J Am Chem Soc, 2001, 123: 5352–5353
47 Wilders A M, Contrella N D, Sampson J R, et al. Allosteric effects in ethylene polymerization catalysis. Enhancement of performance of phosphine-phosphinate and phosphine-phosphonate palladium alkyl catalysts by remote binding of $B(C_6F_5)_3$. Organometallics, 2017, 36: 4990–5002
48 Zhao Y, Jung J, Nozaki K. One-pot synthesis of polyethylene-based block copolymers via a dual polymerization pathway. J Am Chem Soc, 2021, 143: 18832–18837
49 Wang Q, Zhang Z, Zou C, et al. A general cocatalyst strategy for performance enhancement in nickel catalyzed ethylene (co)polymerization. Chin Chem Lett, 2021, doi: 10.1016/j.cclet.2021.12.036
50 Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, et al. Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization. Science, 2006, 312: 714–719
51 Frazier K A, Froese R D, He Y, et al. Pyridylamido hafnium and zirconium complexes: Synthesis, dynamic behavior, and ethylene/1-octene and propylene polymerization reactions. Organometallics, 2011, 30: 3318–3329
52 Eagan J M, Xu J, Di Girolamo R, et al. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/iPP multiblock polymers. Science, 2017, 355: 814–816
53 Rocchigiani L, Busico V, Pastore A, et al. Unusual hafnium-pyridylamido/ER_n heterobimetallic adducts (ER_n=ZnR_2 or AlR_3). Angew Chem Int Edit, 2014, 53: 2157–2161
54 Busico V, Cipullo R, Pellecchia R, et al. "Uni et Trini": *In situ* diversification of (pyridylamide)hafnium(IV) catalysts. Macromolecules, 2009, 42: 4369–4373
55 Froese R D J, Hustad P D, Kuhlman R L, et al. Mechanism of activation of a hafnium pyridyl-amide olefin polymerization catalyst: Ligand modification by monomer. J Am Chem Soc, 2007, 129: 7831–7840
56 Zuccaccia C, Macchioni A, Busico V, et al. Intra- and intermolecular NMR studies on the activation of arylcyclometallated hafnium pyridyl-amido olefin polymerization precatalysts. J Am Chem Soc, 2008, 130: 10354–10368
57 Cueny E S, Nieszala M R, Froese R D J, et al. Nature of the active catalyst in the hafnium-pyridyl amido-catalyzed alkene polymerization. ACS Catal, 2021, 11: 4301–4309
58 Domski G J, Lobkovsky E B, Coates G W. Polymerization of α-olefins with pyridylamidohafnium catalysts: Living behavior and unexpected isoselectivity from a C_s-symmetric catalyst precursor. Macromolecules, 2007, 40: 3510–3513
59 Gao Y, Christianson M D, Wang Y, et al. Unexpected precatalyst σ-ligand effects in phenoxyimine Zr-catalyzed ethylene/1-octene copolymerizations. J Am Chem Soc, 2019, 141: 7822–7830
60 Joshi A, Zijlstra H S, Collins S, et al. Catalyst deactivation processes during 1-hexene polymerization. ACS Catal, 2020, 10: 7195–7206
61 Landis C R, Christianson M D. Metallocene-catalyzed alkene polymerization and the observation of Zr-allyls. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 103: 15349–15354
62 Rocchigiani L, Bellachioma G, Ciancaleoni G, et al. Synthesis, characterization, interionic structure, and self-aggregation tendency of zirconaaziridinium salts bearing long alkyl chains. Organometallics, 2011, 30: 100–114
63 Rocchigiani L, Ciancaleoni G, Zuccaccia C, et al. Low-temperature kinetic NMR studies on the insertion of a single olefin molecule into a Zr–C bond: Assessing the counterion-solvent interplay. Angew Chem Int Edit, 2011, 50: 11752–11755
64 Rios I G, Novarino E, van der Veer S, et al. Amine catalyzed solvent C−H bond activation as deactivation route for cationic decamethylzirconocene olefin polymerization catalysts. J Am Chem Soc, 2009, 131: 16658–16659
65 Stapleton R A, Galan B R, Collins S, et al. Bulky aluminum alkyl scavengers in olefin polymerization with group 4 catalysts. J Am Chem Soc, 2003, 125: 9246–9247
66 Wondimagegn T, Xu Z, Vanka K, et al. C_6F_5-group transfer from $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ to the metal center of L_2MMe^+ (M=Ti, Zr) as a deactivation pathway in olefin polymerization catalysis: A combined density functional theory and molecular mechanics investigation. Organometallics, 2004, 23: 3847–3852
67 Wondimagegn T, Vanka K, Xu Z, et al. Hydrogen transfer from $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ to the methyl group of L_2MMe^+ (M=Ti, Zr) as a deactivation pathway in olefin polymerization catalysis: A combined quantum mechanics and molecular mechanics investigation. Organometallics, 2004, 23:

2651–2657
68 McGuinness D S, Rucklidge A J, Tooze R P, et al. Cocatalyst influence in selective oligomerization: Effect on activity, catalyst stability, and 1-hexene/1-octene selectivity in the ethylene trimerization and tetramerization reaction. Organometallics, 2007, 26: 2561–2569
69 Stahl N G, Salata M R, Marks T J. $B(C_6F_5)_3$- vs $Al(C_6F_5)_3$-derived metallocenium ion pairs. Structural, thermochemical, and structural dynamic divergences. J Am Chem Soc, 2005, 127: 10898–10909
70 Zaccaria F, Siana L, Zuccacciaa C, et al. Ion pairing in transition metal catalyzed olefin polymerization. In: Pérez P J, ed. Advances in Organometallic Chemistry. London: Academic Press, 2020
71 Sian L, Macchioni A, Zuccaccia C. Understanding the role of metallocenium ion-pair aggregates on the rate of olefin insertion into the metal-carbon bond. ACS Catal, 2020, 10: 1591–1606
72 Liu S, Motta A, Mouat A R, et al. Very large cooperative effects in heterobimetallic titanium-chromium catalysts for ethylene polymerization/copolymerization. J Am Chem Soc, 2014, 136: 10460–10469
73 Liu S, Motta A, Delferro M, et al. Synthesis, characterization, and heterobimetallic cooperation in a titanium-chromium catalyst for highly branched polyethylenes. J Am Chem Soc, 201, 135: 8830–8833
74 Gao Y, Mouat A R, Motta A, et al. Pyridylamido bi-hafnium olefin polymerization catalysis: Conformationally supported Hf···Hf enchainment cooperativity. ACS Catal, 2015, 5: 5272–5282
75 Wei J, Zhang W, Wickham R, et al. Programmable modulation of co-monomer relative reactivities for living coordination polymerization through reversible chain transfer between “tight” and “loose” ion pairs. Angew Chem Int Edit, 2010, 49: 9140–9144
76 Zhang C, Wang J, Su W, et al. Synthesis, characterization, and density functional theory studies of three-dimensional inorganic analogues of 9,10-diboraanthracene—A new class of Lewis superacids. J Am Chem Soc, 2020, 143: 8552–8558
77 Körte L A, Schwabedissen J, Soffner M, et al. Tris(perfluorotolyl)borane—A boron Lewis superacid. Angew Chem Int Edit, 2017, 56: 8578–8582
78 Ashley A E, Herrington T J, Wildgoose G G, et al. Separating electrophilicity and Lewis acidity: The synthesis, characterization, and electrochemistry of the electron deficient *tris*(aryl)boranes $B(C_6F_5)_{3-n}(C_6Cl_5)_n$ (n=1–3). J Am Chem Soc, 2011, 133: 14727–14740
79 Misawa N, Suzuki Y, Saha S, et al. Theoretical elucidation of the effect of counteranions on the olefin polymerization activity of (pyridylamido)Hf(IV) catalyst by QM and REMD studies: $MeB(C_6F_5)_3^-$ versus $B(C_6F_5)_4^-$. Organometallics, 2021, 40: 48–62
80 Parveen R, Cundari T R, Younker J M, et al. Computational assessment of counterion effect of borate anions on ethylene polymerization by zirconocene and hafnocene catalysts. Organometallics, 2020, 39: 2068–2079

Summary for “烯烃聚合助催化剂: 发展、应用和展望”

Olefin polymerization cocatalysts: Development, applications, and prospects

Yang Wang

School of Chemical Sciences, University of Chinese Adacemy of Sciences, Beijing 101408, China
E-mail: wangyang21@ucas.ac.cn

The annual global production of polyolefin products exceeds 100 million tons, and they are widely used in various fields. In contrast to heterogeneous polymerization that produces polyolefins with broad dispersity, single-site transition-metal-catalyzed homogeneous olefin polymerization enables the synthesis of polyolefins with narrow molecular weight distribution, controllable chain segment length, and uniform insertion ratio. It can flexibly tune the molecular structure of polyolefins to provide polyolefin materials with the required properties, which can be applied to high-end applications such as medical packaging and medical equipment. It is important to choose a suitable combination of a catalyst and cocatalyst to obtain tailor-made polyolefins through high-efficiency homogeneous polymerization. The main function of the cocatalyst is to react with the catalyst precursor to generate and stabilize active metal cations, the latter being the center of catalyzing olefin polymerizations.

This review summarizes the most important work regarding cocatalysts in the past two decades, including novel structures: Mono/dinuclear boron-, aluminum-, and polymer-based promoters. This review illustrates the importance of the weakly coordinative nature of the counter anion, providing the design principle for the development of a highly efficient cocatalyst. Activation mechanism: The use of an industrial catalysis-related pyridylamido hafnium complex is an example that showcases the complicated reactions of this catalyst with different cocatalysts, shedding light on the importance of choosing the pair of catalyst and cocatalyst. Applications in polymerization: Binuclear cocatalysts and the cocatalysts combined with coordination chain transfer polymerizations are used to synthesize novel structural polyolefins, indicating that the cocatalyst plays a crucial role in alternating polyolefin structures. Cocatalyst-involved catalyst deactivation reactions: This part emphasizes the reaction pathways of cocatalysts that lead to catalyst deactivation, including the replacement of metal and ligand. Further, this review proposes the possible future development of cocatalysts by investigating the reported compounds with high Lewis acidity and the development of novel functionalized cocatalysts. For instance, the development of external stimuli-responsive cocatalyst structures may be one of the future development directions. Combining cocatalysts with existing catalytic methods, such as the coordinative chain transfer polymerization for synthesizing polyolefins with a novel structure, may be the second development direction in the future. With the advancement of computer hardware and algorithms together with experimental data, computational chemistry helps understand the effect of cocatalysts on polymerization. Predicting the structure of new and efficient cocatalysts through big data and artificial intelligence is the third possible future development direction.

olefin polymerization, cocatalyst, counter anion, borane, cation anion interaction

doi: 10.1360/TB-2021-1209