



不对称 α -二亚胺镍催化剂在乙烯聚合中的研究进展

庄严俊*

浙江师范大学含氟新材料研究所, 金华 321004

*通讯作者, E-mail: zyj123@zjnu.edu.cn

收稿日期: 2024-12-11; 接受日期: 2025-03-26; 网络版发表日期: 2025-06-24

衢州市科技计划项目(编号: 2024K022)资助

摘要 α -二亚胺镍配合物作为一类重要的后过渡金属催化剂, 在乙烯聚合催化领域具有广泛的应用前景. 其中, 不对称二亚胺镍催化剂因其配体骨架的高度可修饰性和优异的催化聚合性能, 近年来受到学术界的高度关注. 本文系统综述了不对称二亚胺镍催化剂的研究进展, 重点从配体制备方法和结构演变进展两个方面进行了探讨. 研究表明, 通过合理的配体设计可有效调控催化剂的空间效应和电子效应, 进而优化其催化性能. 基于现有研究成果, 本文进一步展望了该类催化剂在烯烃聚合领域的发展前景.

关键词 乙烯聚合, 不对称 α -二亚胺镍催化剂, 热塑弹性体

1 引言

自20世纪50年代Ziegler和Natta在烯烃聚合领域取得突破性进展以来, 聚烯烃已经发展为全球产量最大、用途最广的高分子材料, 是日常生活中不可或缺的一部分. 聚烯烃具有成本低、能源效率高、加工性能好、综合物理化学性能优良的特点, 在现代工业生产中获得广泛应用, 其应用范围包含了汽车制造、食品包装、医疗器械、建筑材料、电子电器、纺织工业等多个领域^[1-3]. 1980年, Kaminsky和Sinn等^[4]发现在甲基铝氧烷(MAO)存在的情况下, Cp_2ZrMe_2 在乙烯聚合中表现出优异的催化活性, 引发了后续几十年内化学家对茂金属催化体系的不断研究, 化学家们甚至用“茂金属革命”来形容这一阶段的突破性发展^[5-8]. 与传统Ziegler-Natta催化剂相比, 茂金属催化剂反应活性更高, 可以更均匀地引入 α -烯烃单体, 从而实现对聚合物

性能的有效调控, 这一突破性进展为聚烯烃材料的性能优化和功能性设计开辟了新的途径.

随着高端聚烯烃弹性体(POE)在光伏产业及汽车产业的广泛应用, 作为决定聚合物性能关键因素的催化剂逐渐成为研究的焦点, 其开发和优化对于高端POE材料的商业化应用至关重要. 而茂金属催化剂(前过渡金属)由于对极性官能团较为敏感, 容易失活, 因此限制了其在乙烯和极性单体共聚方面的应用. 后过渡金属催化剂对极性官能团表现出良好的耐受性, 为极性单体和乙烯共聚提供了新的可能^[9]. 20世纪90年代, Brookhart等^[10,11]率先报道了 α -二亚胺后过渡金属催化体系, 该体系不仅可以催化乙烯聚合制备高分子量聚乙烯, 还可以通过调节 α -二亚胺的配体结构和聚合反应条件来制备支化聚乙烯和实现乙烯与极性单体的共聚.

这一突破性进展促进了化学家们对 α -二亚胺金属

引用格式: Zhuang YJ. Recent advances on asymmetric α -diimine nickel catalysts for polymerization of ethylene. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 1917–1936, doi: [10.1360/SSC-2024-0285](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0285)

催化剂的深入研究^[12~21]。研究表明,该催化体系具有以下显著特征:(1) 聚合产物的支链是由链行走“train-walking”机制导致的,其本质为 β -H消除和再次插入;(2) 对于镍催化剂,乙烯的捕获和插入与链行走之间存在竞争关系,导致聚合反应的压力和温度对支化度具有显著影响;(3) 配体的空间效应对聚合过程中的链行走和链转移起着关键作用,不仅对聚合物的分子量和支化度产生关键影响,同时也极大地影响催化剂的稳定性和催化活性;(4) 配体的电子效应影响催化剂的稳定性和活性,同时对聚合物的分子量及支化度均会产生不同的影响。这些研究为设计高性能 α -二亚胺金属催化剂提供了重要的理论指导。

催化剂的空间效应和电子效应是平衡其热稳定性、聚合活性以及聚合产物分子量和支化度的重要因素。通过对N-取代基的修饰可以有效调节不对称二亚胺配体的空间效应和电子效应,从而实现聚合产物定向改性,为POE等高附加值材料的制备提供了重要途径。因此不对称二亚胺镍催化剂展现出广阔的市场应用前景。针对于此, Sun、Chen、Jian、Dai等课题组^[22~29]在该领域取得了很大进展,开发了一系列相关催化剂。

对聚合反应机理进行研究可知, α -二亚胺镍催化剂在乙烯聚合时表现出独特的链行走机制(chain-walking),基于此可直接合成具有高度支化结构的高分子量聚乙烯(图1)。这种合成方法以乙烯作为唯一单体原料,能够得到结构不同的聚乙烯产物(线性或支化聚合物),相较于传统乙烯和高级 α -烯烃共聚的方法,是一种更具成本效益的替代方案^[30]。Fink课题组^[31,32]最早提出了链行走机制,随后Brookhart课题组^[10,11,19,33]

通过实验和理论研究对该机制进行了完善,如图1所示,聚合过程包括链增长、链转移和链行走三个重要部分。二亚胺镍催化剂在助催化剂的作用下生成高催化活性的阳离子烷基金属活性物种,通过乙烯单体的不断插入实现链增长,同时快速的 β -H消除和再插入过程使得链行走得以发生,该过程中活性中心随着聚合物主链迁移。

根据对称定义划分,不对称 α -二亚胺催化剂可分为两类,两侧N-取代基不同,或由 C_2 轴手性所体现的不对称。其中,两侧N-取代基不同的不对称 α -二亚胺催化剂研究较为广泛,其设计策略主要包括:(1) 二亚胺配体两侧的N-芳基取代基不同;(2) 二亚胺配体两侧非芳香基团的N-取代基不同。尽管近年来已有多篇关于二亚胺镍配合物的综述发表^[30,34~38],但针对不对称二亚胺镍配合物制备方法、催化行为等方面的综述仍较为缺乏。因此,这篇综述重点总结了不对称二亚胺配体的合成方法、配体结构演变以及配体结构与催化性能的关系等部分。

与结构对称的二亚胺镍催化剂相比,不对称的二亚胺镍催化剂展现出明显优势。(1) 不对称配体通过电子给体/受体基团的不平衡分布,可以调节中心镍的电子密度,增强活化能力,从而提高催化活性;(2) 不对称配体的空间结构具有更高的可控性,可以通过优化结构避免活性中心过于拥挤,从而提高乙烯的配位和插入效率;(3) 通过协同调控不对称配体空间位阻和电子效应,可以控制聚合时的链增长、链行走、链终止等过程,从而精准控制聚合物的分子量和支化度等参数;(4) 不对称二亚胺镍催化剂在高温(80~140℃)下仍能保持较高催化活性,这一特性使其在工业高温聚合工艺中具有重要意义。

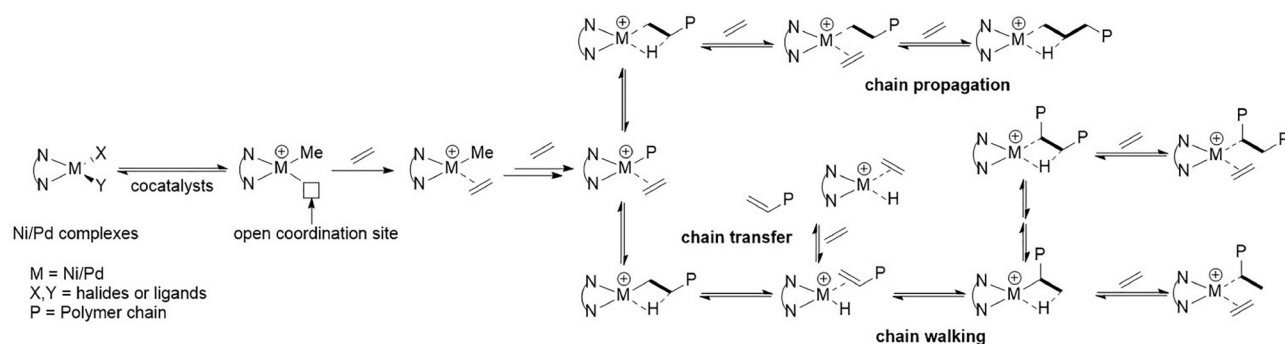


图1 “链行走”机制

Figure 1 Chain-walking mechanism in ethylene polymerization.

2 不对称 α -二亚胺配体制备

二亚胺金属催化剂的研究可追溯至烯烃的催化加氢、氮杂环丙烷化、炔烃和卤化物的偶联、Suzuki-Miyaura偶联以及吲哚合成等领域的早期应用. 这些应用推动了相关合成方法的发展, 如图2所示. 目前大多数报道的两侧N-取代基相同的二亚胺配体主要采用甲苯/对甲苯磺酸的合成体系, 通过回流分水操作可以实现较高收率.

2.1 分步合成制备二亚胺配体

目前聚合方向的课题组基本采用分步法来合成不对称二亚胺配体, 具体反应过程如图3所示. 首先二酮和大位阻胺化合物反应生成单亚胺酮中间体, 随后中间体和与小位阻胺化合物反应生成不对称二亚胺.

在不对称二亚胺的合成过程中, 胺化合物的空间位阻会显著影响缩合反应动力学, 大位阻苯胺(尤其是在2,6位有大取代基的苯胺)与酮缩合速率较慢, 需要延长反应时间并提高反应温度. 基于此特点, 分步法制备不对称二亚胺时通常会采取先引入大位阻苯胺后引入小位阻苯胺的策略, 该策略优势如下: (1) 空间位阻的存在使得大位阻苯胺难以过度反应, 单亚胺酮制备时纯化过程更为容易; (2) 第二步合成时, 小位阻苯胺由于空间位阻小, 反应活性更高, 能快速与单亚胺酮反应生成不对称二亚胺; (3) 第二步合成时, 大位阻苯胺的单亚胺酮由于空间屏蔽效应, 可以有效抑制胺交换反应的发生.

因此在不对称二亚胺配体的合成过程中, 采用先引入大位阻苯胺后引入小位阻苯胺的策略能够有效平

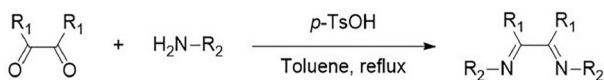


图 2 常规二亚胺反应方程式
Figure 2 Synthesis of diimine.

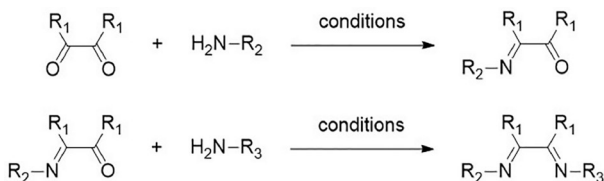


图 3 分步法制备不对称 α -二亚胺配体
Figure 3 Synthesis of asymmetric α -diimine.

衡反应活性和位阻效应, 提升中间体稳定性, 抑制胺交换反应. 这一策略被广泛应用于不对称二亚胺金属催化剂的合成, 为配体结构的精准控制和获得高收率提供了保障.

2.1.1 单亚胺酮的制备

单亚胺酮由二酮和胺化合物脱水缩合而成. 该过程的反应机理为亲核试剂胺进攻羰基, 形成中间体, 随后脱去一分子水形成碳氮双键, 生成亚胺化合物. 一般来说, 该反应在酸性条件下进行, 碱性条件较为少见. 由于强酸会导致氨基质子化丧失亲核能力, 导致反应无法进行, 因此催化剂以弱酸为主.

(1) 对甲苯磺酸催化体系

以对甲苯磺酸为催化剂是制备单亚胺酮最常用的方法. 2011年, Sun课题组^[28]采用对甲苯磺酸/甲苯体系合成单亚胺酮. 如图4中反应式(1)所示, 茚酮和胺类化合物以1:1投料, 甲苯作溶剂, 加入催化量的对甲苯磺酸, 回流反应6 h后减压浓缩, 柱层析纯化后以18%的收率得到目标化合物. 该体系被广泛应用于大部分单亚胺酮的合成. 2015年, Sun课题组^[39]对该方法加以改进, 开发了对甲苯磺酸/二氯甲烷/乙醇体系合成单亚胺酮, 如图4中反应式(2)所示, 茚酮和胺类化合物以1:1投料, 溶剂为二氯甲烷/乙醇($V:V=20:1$), 加入催化量的对甲苯磺酸, 室温反应过夜, 反应液浓缩并通过柱层析纯化, 最终以42%的收率得到目标化合物.

(2) 甲酸催化体系

2007年, Carney课题组^[40]使用甲酸/乙醇体系来制备单亚胺酮, 如图5中反应式(1)所示, 茚酮和胺类化合物以1:1投料, 乙醇作溶剂, 加入0.5当量的甲酸, 投料时胺类化合物缓慢滴加至反应体系中, 60℃过夜反应, 反应结束后降至室温, 过滤除去茚酮, 滤液进一步降温至

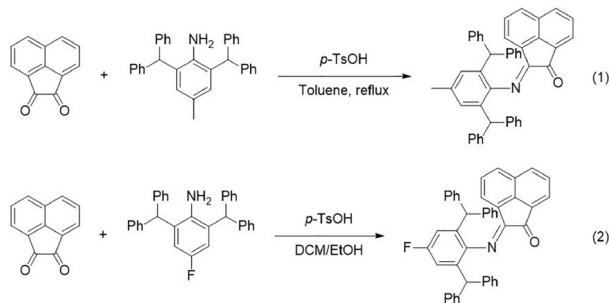


图 4 对甲苯磺酸催化单亚胺酮合成
Figure 4 Synthesis of monoamine ketones by p -TsOH.

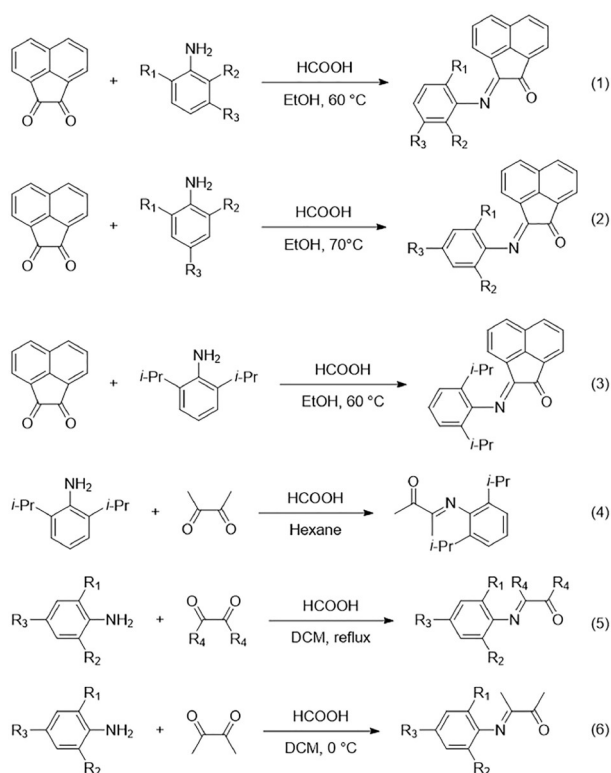


图5 甲酸催化单亚胺酮合成

Figure 5 Synthesis of monoamine ketones by HCOOH.

-10℃后过滤, 滤饼洗涤后以33.3%收率得到目标化合物. 2010年, Small课题组^[41]使用甲酸/乙醇体系来制备单亚胺酮, 滴加和反应温度提升至70℃, 如图5中反应式(2)所示. 2010年, Kim课题组^[42]进一步优化了甲酸/乙醇体系, 甲酸用量由0.5当量降低至催化量, 并以69%收率得到目标化合物, 如图5中反应式(3)所示. 2011年, Kocherova课题组^[43]将溶剂由乙醇替换为正己烷, 如图5中反应式(4)所示, 1当量胺类化合物溶解于正己烷, 缓慢滴加1当量的丁二酮和催化量的甲酸, 体系中加入硫酸镁除水. 反应结束后过滤除去硫酸镁, 滤液浓缩以75%的收率得到单亚胺酮. 2015年, Liu课题组^[44]使用甲酸/二氯甲烷体系来制备单亚胺酮, 如图5中反应式(5)所示, 胺类化合物和丁二酮以1:1.1投料, 二氯甲烷作溶剂, 加入甲酸, 投料时胺类化合物缓慢滴加至反应体系中. 回流反应12 h后减压浓缩, 乙醇重结晶得到目标化合物, 收率在79%~89%之间. 2016年, Zohuri课题组^[45]使用甲酸/二氯甲烷体系在0℃下制备单亚胺酮. 如图5中反应式(6)所示.

(3) 乙酸催化体系

2004年, Ragaini课题组^[46]在文章中提及范醌和胺类化合物在乙酸中加热时可以得到单亚胺酮化合物, 尤其是范醌和3,5-二三氟甲基苯胺反应时可以得到高收率得到纯度极高的单亚胺酮(图6-(1)). 2005年, Schumann课题组^[47]采用乙酸/乙醇体系用于制备单亚胺酮, 如图6中反应式(2)所示, 丁二酮和胺类化合物以1:1投料, 乙醇作溶剂, 加入催化量的乙酸, 室温搅拌1天得到目标化合物. 2017年, Liu课题组^[48]使用乙酸/乙腈体系来制备单亚胺酮. 如图6中反应式(3)所示, 将范醌加入乙腈后回流1 h, 随后加入溶剂量的乙酸再次回流直至范醌完全溶解. 随后1:1加入胺类化合物, 回流反应8 h后冷却至室温过滤, 滤饼用戊烷淋洗3次即可以88%~94%的收率得到目标化合物. 2020年, Liu及其合作者^[49]直接使用乙酸作溶剂来制备单亚胺酮. 如图6中反应式(4)所示, 二酮和胺类化合物1:1投料, 回流反应6 h后冷却至室温, 过滤并用甲醇淋洗后得到目标化合物.

(4) 无催化剂体系

2020年, Tan课题组^[50]开发了一种无催化剂制备单亚胺酮的方法, 丁二酮和胺类化合物以2.5:1投料, 在甲苯中80℃反应24 h制备得到单亚胺酮, 如图7所示.

2.1.2 不对称 α -二亚胺的制备

相较于单亚胺酮的合成, 不对称二亚胺的合成更具有挑战性, 方法也更有限, 课题组普遍采用了相似的合成策略.

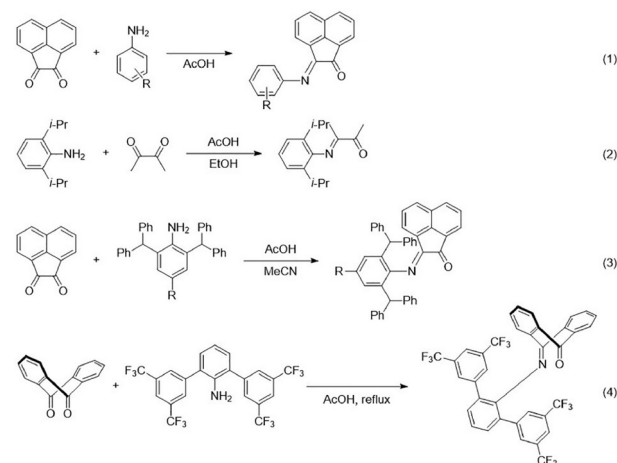


图6 乙酸催化单亚胺酮合成

Figure 6 Synthesis of monoamine ketones by AcOH.

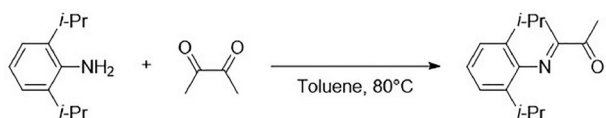


图 7 无催化剂制备单亚胺酮

Figure 7 Catalyst-free synthesis of monoamine ketones.

2010年, Kim课题组^[42]报道了一种高效合成方法, 单亚胺酮和胺类化合物1:1.9投料, 二甲苯作溶剂, 在乙酸催化作用下, 110℃反应3天, 随后反应液浓缩并通过柱层析纯化, 以74%的收率得到不对称二亚胺, 如图8中反应式(1)所示. 2011年, Sun课题组^[28]使用对甲苯磺酸作为催化剂, 单亚胺酮和胺类化合物1:1.1投料, 甲苯作溶剂, 回流反应10 h, 反应液浓缩柱层析, 以38%的收率得到不对称二亚胺, 如图8中反应式(2)所示. 后续, Sun课题组利用该策略合成了一系列结构不同的不对称二亚胺. 2011年, Kocherova课题组^[43]在无催化剂的条件下, 以单亚胺酮和胺类化合物为原料按1:1.4投料, 甲醇作溶剂, 80℃下反应8 h, 反应结束后浓缩过滤, 以35%的收率得到不对称二亚胺, 如图8中反应式(3)所示. 2016年, Zohuri课题组^[45]使用甲酸作催化剂, 二氯甲烷为溶剂, 室温下即可制备得到不对称二亚胺, 如图8中反应式(4)所示. 2017年, Chen课题组^[29]以甲醇为溶剂, 加入0.5当量甲酸, 单亚胺酮和胺类化合物1:1.2投料, 反应48 h后过滤, 滤饼淋洗得到不对称二亚胺, 如图8中反应式(5)所示.

2020年, Liu及其合作者^[49]提出了以TiCl₄为催化剂制备不对称二亚胺的方法, 单亚胺酮和胺类化合物1:1投料, 甲苯作溶剂, 回流反应6 h, 冷却至室温后过滤, 甲醇淋洗, 干燥, 最终以89%收率得到不对称二亚胺, 如图9中反应式(1)所示. Dai课题组^[51]在合成大位阻不对称二亚胺时发现, 当一侧N-芳基空间位阻过大时, 传统的酸催化体系难以制备不对称二亚胺. 如图9中反应式(2)所示, 课题组使用了远超正常当量的脂肪胺(10当量)实现了不对称二亚胺的制备, 反应液通过减压浓缩除去过量的脂肪胺和甲苯, 所得粗品用甲醇打浆并进一步用二氯甲烷和正己烷重结晶得到纯净的不对称二亚胺, 收率为65%~84%. 2022年, Chen课题组^[52]使用乙酸作溶剂, 在当量的氯化锌存在条件下, 单亚胺酮和胺类化合物以1:1投料, 150℃下反应20 h, 反应液浓缩并通过柱层析纯化, 最终以58%的收率合成了不对称二亚胺, 如图9中反应式(3)所示.

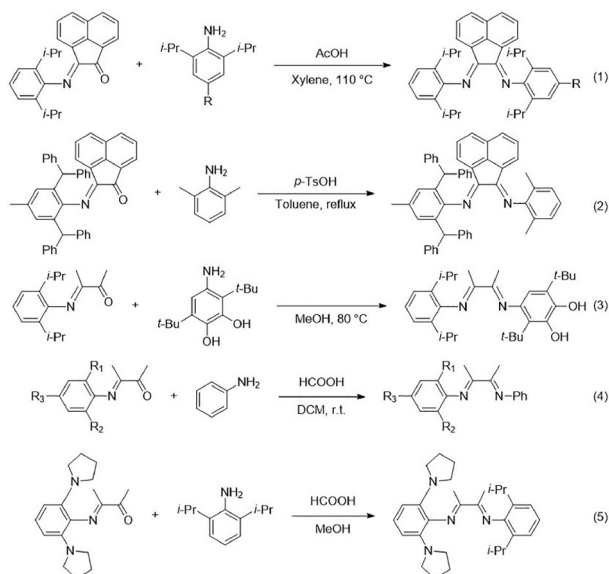


图 8 不对称二亚胺合成

Figure 8 Reaction schemes of asymmetric diimine synthesis.

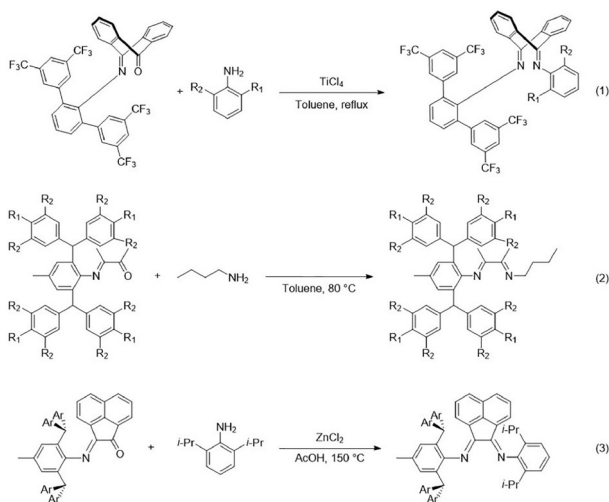


图 9 不对称二亚胺合成

Figure 9 Reaction schemes of asymmetric diimine synthesis.

值得注意的是, 当单亚胺酮的N-取代基部分带有吸电子基时, 第二个胺类化合物和羰基的反应活性会降低, 并且产物不对称二亚胺较难提纯. 针对该问题, 部分课题组会采用间接合成的策略, 先制备不对称二亚胺金属配合物, 随后通过碳酸钾或草酸钾等络络脱去金属, 得到相应的不对称二亚胺. 由于不对称二亚胺在反应体系中容易发生副反应, 而其金属配合物能从反应体系中析出, 从而减少副反应的发生, 制备得

到较为纯净的产物。这一策略有效降低了不对称二亚胺的纯化难度。

2004年, Ragaini课题组^[53]在文章中提出在氯化锌存在时, 使用乙酸和甲苯的混合溶剂, 可以高收率得到不对称二亚胺锌配合物, 随后将配合物的二氯甲烷悬浊液和草酸钠/草酸钾水溶液反应可以得到游离的不对称二亚胺, 如图10中反应式(1)所示。2007年, Carney课题组^[40]使用氯化亚铁、氯化锰、氯化钴等金属盐来制备不对称二亚胺金属配合物。单亚胺酮、胺类化合物和金属盐以1:1:1投料, 正丁醇作溶剂, 55℃反应过夜后冷却至室温, 过滤淋洗即可得到相应的不对称二亚胺金属配合物, 如图10中反应式(2)所示。2010年, Small课题组^[41]使用氯化亚铁来制备不对称二亚胺铁配合物。如图10中反应式(3)所示, 单亚胺酮和胺类化合物以1:1.2投料, 加入0.95当量氯化亚铁, 环己烷作溶剂, 55℃反应过夜, 过滤, 固体用戊烷淋洗后得到不对称二亚胺铁配合物, 收率为86%。

2.2 交换法制备二亚胺配体

在不对称二亚胺的合成策略中, 部分课题组选择采用交换法合成, 该策略本质的胺交换反应在20世纪80年代已有报道^[54]。如图11所示, 胺交换反应可能存在两种交换途径。

2004年, Ragaini课题组^[53]利用交换法制备了3种不对称二亚胺, 如图12中反应式(1)所示。将Zn配合物溶于甲醇, 随后加入另一种胺类化合物, 室温反应即可得到相应的不对称二亚胺Zn配合物, 经过草酸钠/钾处理得到游离的不对称二亚胺。2008年, Milani课题组^[55]使用相同的策略合成了类似的化合物, 如图12中反应式(2)所示。Zn配合物和胺类化合物以1:1.05投料, 甲醇作溶剂, 室温下反应, 反应结束后草酸钾处理获得游离的不对称二亚胺, 柱层析纯化, 收率为24%。后续还有文章同样使用胺交换来制备不对称二亚胺^[56,57]。

3 不对称 α -二亚胺镍催化剂研究进展

不对称 α -二亚胺镍催化剂作为新一代烯烃聚合催化剂, 在乙烯聚合领域有独特的性能优势, 和传统催化剂相比, 其在多功能催化、聚合产物调控、催化剂稳定性和工业化应用方面均有突破。基于目前的研究结果, 催化剂的催化效果受到配体电子效应及空间效应

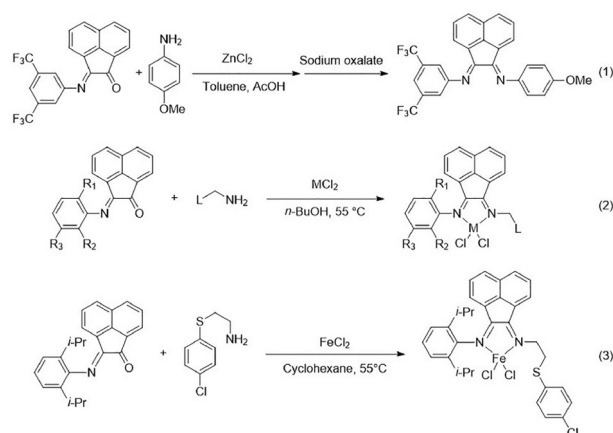


图10 不对称二亚胺合成

Figure 10 Reaction schemes of asymmetric diimine synthesis.

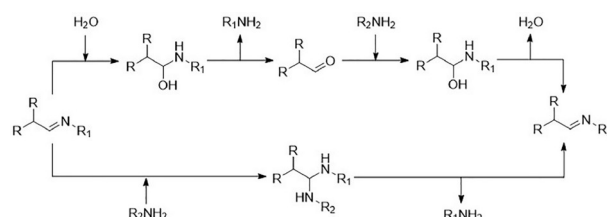


图11 胺交换可能的机理

Figure 11 Proposed mechanism of transimination.

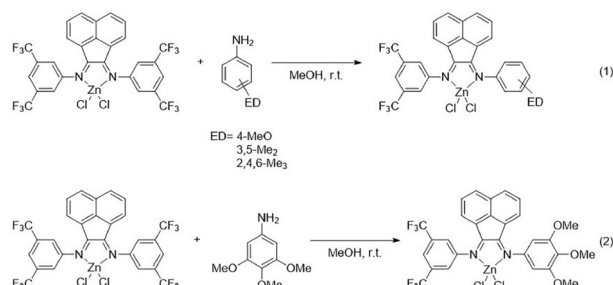


图12 胺交换例子

Figure 12 Examples of transimination.

的影响, 聚合条件的改变也会影响聚合产物的各项参数^[20,36,37,58]。

与对称结构的 α -二亚胺镍催化剂相比, 不对称 α -二亚胺镍催化剂在乙烯聚合中展现出显著优势, 主要体现在以下3个方面: (1) 热稳定性和催化活性的兼容。不对称 α -二亚胺镍催化剂通过引入大位阻取代基, 空间屏蔽效应保护金属中心, 抑制轴向配位, 减少高温下活性位点的失活, 提高了催化剂的热稳定性, 同时

增强链行走能力, 促进乙烯单体持续插入. 相比之下, 对称结构的 α -二亚胺镍催化剂难以实现催化活性和热稳定性的兼容; (2) 精准控制聚合产品的理化特性, 如分子量和支化度等. 不对称结构通过取代基电子效应和空间位阻协同调控, 调节金属中心电子密度, 影响链增长、链转移和链行走等过程, 实现对聚合产物的精准控制; (3) 可负载性和配体调整能力. 不对称 α -二亚胺镍催化剂对配体结构的调整较为方便, 通过在配体一侧添加所需官能团即可将催化剂负载到载体(如改性二氧化硅)上, 负载后的聚合产物的颗粒形态和分子量都有明显改善, 而对称结构的催化剂负载后性能提升有限, 因此不对称 α -二亚胺镍催化剂更适用于工业非均相聚合应用.

2009年, Li课题组^[59]报道了关于不对称 α -二亚胺镍催化剂乙烯聚合的工作. Cat-1b的N-芳基取代基由于受到亚甲基限制, 其空间位阻反而小于Cat-1a. 聚合结果显示, 在相同条件下, Cat-1b催化得到的聚合产物支化度更高, 可以达到69/1000C的支化度, 而Cat-1a则表现出更高的催化活性, 聚合物分子量也更高(图13).

催化剂的骨架结构作为配体设计的核心, 通过调控金属中心的电子密度、立体位阻等, 影响聚合过程中的链增长、链行走和链转移等关键步骤, 最终决定了聚合产物的分子量、支化度以及材料性能. 基于骨架类型的差异, 将现有体系分为三类: 茚酮骨架、丁二酮骨架及其他功能化骨架催化剂. 其中, 茚酮骨架凭借刚性稠环平面结构, 使得催化剂具有高热稳定性和高分子量调控能力; 丁二酮骨架则通过柔性二酮核心可以促进链行走动力学; 其他功能化骨架则进一步拓展了功能化聚烯烃的可设计性. 本综述从这三类骨架体系出发, 系统地综述了最新进展.

3.1 茚酮骨架的不对称 α -二亚胺镍催化剂

3.1.1 催化乙烯聚合

2011年, Sun课题组^[28]报道了催化剂Cat-2, 结构如图14所示. 通过实验筛选发现在20°C, Et₂AlCl (Al/Ni=600:1)作助催化剂, 反应时间为30 min, Cat-2的催化活性最高可达 1.08×10^7 g PE/mol Ni·h. 聚合温度为20°C时, 支化度为99/1000C; 聚合温度为60°C时, 支化度为337/1000C, 说明聚合温度的提高会造成支化度的提高. 该课题组^[60]通过对聚合产物的进一步研究发现聚合物的支化度及结晶度对聚合物的相关性能有显著

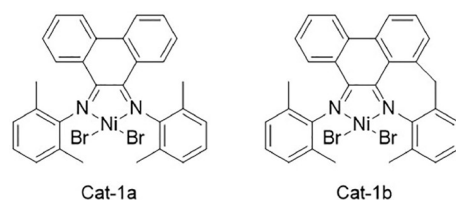


图 13 Cat-1结构式

Figure 13 Structural formula of Cat-1.

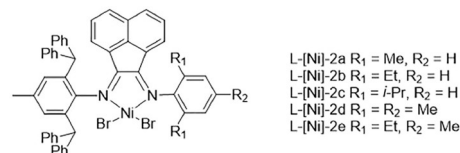


图 14 Cat-2结构式

Figure 14 Structural formula of Cat-2.

影响. 将催化得到的聚合物进行分析, 当支化度在100/1000C附近, 结晶度在13%附近时, 材料将表现出最佳的机械性能, 极限拉伸应力4.0 MPa, 断裂伸长率2100%, 在10次循环, 300%应变拉伸后弹性恢复率仍有75%.

Sun等^[25,26,28,39,61~64]在Cat-2的基础上, 开发了一系列不对称 α -二亚胺镍催化剂, 如图15和表1所示. 这些催化剂均展现出了良好的催化活性及较高的热稳定性.

通过改变N-芳基上对位取代基的电子效应可以间接调节金属活性中间体上的电荷, 从而对催化结果产生影响. 取代基为吸电子基NO₂的Cat-6^[62]可以制备得到超高分子量聚乙烯, M_w 可达 3.3×10^6 g/mol (表1, entry 5), 远高于Cat-2~9中其余催化剂催化的聚合物分子量, 仅Cat-5 (叔丁基取代基)催化的聚合产物分子量接近这一数值, 为 3.1×10^6 g/mol (表1, entry 4). 当取代基为二苯甲基(Cat-7^[26])、OMe (Cat-8^[63])和OCF₃ (Cat-9^[64])等供电子基团时, 催化剂的催化活性可达 10^7 g PE/mol Ni·h数量级, 其中Cat-8的催化活性最高, 为 1.35×10^7 g PE/mol Ni·h, 高于吸电子取代基Cat-6的 4.50×10^6 g PE/mol Ni·h. 综合上面这些镍催化剂的实验数据及前人的理论研究, 可以得到以下结论. 从分子量调控机制分析, N-芳基对位取代基的电子效应通过双重路径影响聚合行为: 当对位取代基为供电子基团时, 通过共轭效应使得金属活性中心电子密度增加, 乙烯插入速率提升, 使得室温下催化活性得到提高, 更

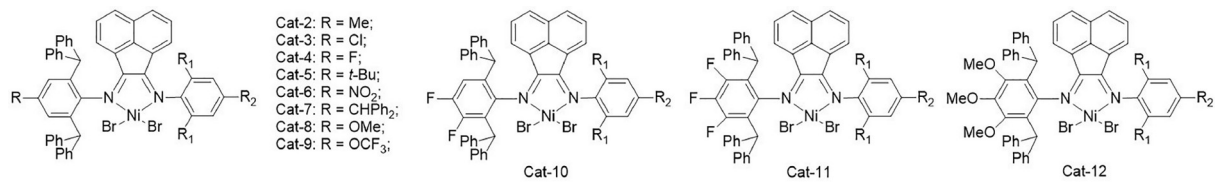


图 15 Cat-2~12 结构式

Figure 15 Structural formula of Cat-2~12.

表 1 N-芳基不同对位取代基催化剂聚合结果^{a)}

Table 1 Polymerization results using nickel catalysts^{a)}

Entry	Catalyst ^{b)}	Cocatalyst/Ni	<i>T</i> (°C)	Act. ^{c)}	<i>M_w</i> ^{d)}	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	Branches ^{e)}	<i>T_m</i> (°C)	Ref.
1	Cat-2d	Et ₂ AlCl, 600	20	1.08	5.97	2.2	99	78.4	2011 [28]
2	Cat-3d	MAO, 3000	20	1.10	6.40	2.8	50	94.6	2013 [62]
3	Cat-4a	MAO, 3000	30	1.27	7.69	2.2	132	52.7	2015 [39]
4	Cat-5c	MMAO, 3000	30	0.59	30.80	2.4	178	52.7	2017 [25]
5	Cat-6d	Et ₂ AlCl, 500	20	0.45	32.80	2.1	—	110.7	2017 [63]
6	Cat-7a	Me ₂ AlCl, 700	30	1.07	4.44	2.1	179	59.6	2017 [26]
7	Cat-8a	Et ₂ AlCl, 700	20	1.35	8.19	2.2	85	91.2	2018 [64]
8	Cat-9a	MMAO, 3000	30	1.07	4.44	2.2	106	58.7	2022 [65]

a) 乙烯 10 atm., 甲苯作溶剂, 反应 30 min; b) 此处 a (R_1 =Me, R_2 =H), b (R_1 =Et, R_2 =H), c (R_1 =*i*-Pr, R_2 =H), d (R_1 = R_2 =Me), e (R_1 =Et, R_2 =Me); c) 单位 10^7 g PE/mol Ni h; d) 单位 10^5 g/mol; e) 支化度单位/1000 C

通过延长链增长持续时间, 最终得到高分子量聚合产物. 当对位取代基为吸电子基团时, 虽然电子诱导效应使得金属活性中心电子密度降低, 导致室温下催化活性降低, 但由于链转移过程同样受到限制, 使得聚合过程中链增长与链转移的动力学竞争时链增长占据主导, 反而可获得高分子量聚合产物. 同时, 吸电子基增强了催化剂的 Ni-N 键, 使其热稳定性提升, 高温下仍能保持较高的催化活性. 从支化度调控机制分析, 对位取代基为供电子基团时, 金属活性中心电子密度的增加会强化 Ni-C 键, 允许更充分的链行走, 导致聚合产物支化度较低且长支链比例较高. 对位取代基为吸电子基团时, 金属活性中心电子密度的降低使得链行走速率得到提升, 使得聚合产物支化度较高且短支链比例较高.

在 N-芳基上引入取代基时, 不仅要考虑取代基的电子效应, 同时还需考虑取代基的空间位阻影响, 二者协同考虑才能正确理解催化剂在聚合过程中的催化行为. 在 N-芳基的对位和间位引入 F (Cat-10^[65]) 时, F 取代基的电子诱导效应使得聚合产物为超高分子量聚乙烯, M_w 最高可达 1.14×10^6 g/mol, 分子量分布为 1.9. 而

当 N-芳基的间位和邻位引入三个 F (Cat-11^[66]) 时, 通过电子诱导效应影响金属活性中心电荷, Ni-N 键得到加强, 使得催化剂热稳定性提升, 在 100°C 温度下催化活性高达 1.65×10^6 g PE/mol Ni h. 三种催化剂的热稳定性排序如下: Cat-11 (3F) > Cat-10 (2F) > Cat-4 (1F), 符合理论预期. 而当 N-芳基的间位和对位引入三个 OMe (Cat-12^[67]) 后, 理论上供电子基团会导致催化剂热稳定性下降, 但 Cat-12 高温下催化活性依旧很高, 90°C 时活性可达 1.96×10^6 g PE/mol Ni h, 并且可以在较宽的反应温度范围内制备得到超高分子量聚乙烯. 这可能是 N-芳基上对位、间位取代基和邻位基团相互之间的空间排斥, 进一步增加了金属活性中心轴向位置的空间位阻, 此时空间位阻对热稳定性的提升超过了电子效应带来的负面影响, 从而提高了催化剂的热稳定性.

F 取代基的电子诱导效应对催化剂热稳定性有正向作用, 尤其是 N-芳基邻位取代基上 F 取代基可能与聚合物链存在相互作用, 进一步促进催化活性的提高. 为了进一步研究其影响, Sun 等^[27,68-72] 用氟代二苯甲基取代了二苯甲基, 制备了 N-芳基邻位为氟代二苯甲基

的Cat-13~18, 结构如图16所示, 高温下催化活性对比见表2. 从表2可以看出, Cat-13~18在较高温度下(50~100℃)仍能保持催化活性在 10^6 g PE/mol Ni h数量级, 同结构类似的N-芳基邻位为二苯甲基的催化剂Cat-2, 4, 5, 6, 7, 12进行对比, 无论是相同温度下更高的反应活性或是更高的温度下相似的反应活性都能说明该系列催化剂有更好的热稳定性. F取代基的引入确实有助于不对称 α -二亚胺镍催化剂提高反应活性和热稳定性.

Cat-13~18这一系列催化剂可以在高温下催化乙烯聚合制备热塑弹性体, 在工业聚合领域有很好的应用价值. 如催化剂Cat-18a在80℃时催化活性为 4.0×10^6 g PE/mol Ni h, 聚合产物 M_w 为 1.8×10^5 g/mol, 分子量分布为2.1, 支化度为72/1000C, 经过测试, 该聚合产物断裂应力3.2 MPa, 断裂伸长率2326%, 多次循环后弹性恢复率仍能保持63%, 是典型的聚乙烯热塑弹性体特征.

为了进一步研究配体上取代基位置及其电子效应和空间位阻对催化剂性能的影响, Sun及其合作者^[73~79]合成了邻对位不同取代基的不对称二亚胺镍催化剂Cat-19~25, 结构如图17所示.

催化剂Cat-19^[73]的N-芳基邻位为异丙基, 空间位阻远小于之前苯基取代基催化剂Cat-2. 20℃下该系列催化剂的催化活性在 $3.84 \times 10^6 \sim 7.13 \times 10^6$ g PE/mol Ni h

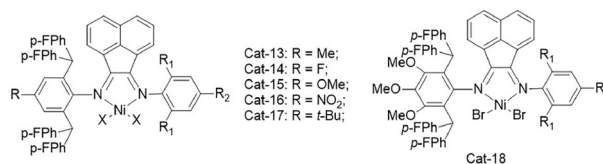


图 16 Cat-13~18结构式

Figure 16 Structural formula of Cat-13–18.

之间, 同邻位为二苯甲基取代基的催化剂Cat-2相比无明显差异, 但Cat-19催化得到的聚合物 M_w 仅为Cat-2催化聚合产物的1/2. 根据实验结果分析, 可能是由于Cat-19的金属活性中心附近空间位阻小, 聚合时乙烯单体更容易插入, 体现为较高的初始催化活性. 但较小的空间位阻使得链转移概率增加, 使得链增长终止, 从而使聚合物分子量降低. 这一结果说明空间位阻过小不利于高分子量聚合产物的合成.

从图18中的ORTEP图来看, N-芳基邻位的二苯甲基或氟代二苯甲基只在Ni的一侧有较大的空间位阻, 而另一侧的邻位甲基或氯取代基所提供的空间位阻较小. 通过对Cat-20^[74]和Cat-21^[75]的聚合数据进行分析可知, 邻位取代基对催化剂的催化活性和热稳定性影响比对位取代基更为重要. 30℃时Cat-20和Cat-21的催化活性分别是 7.2×10^6 和 6.9×10^6 g PE/mol Ni h, 60℃时催化活性分别是 2.3×10^6 和 3.0×10^6 g PE/mol Ni h. 这些数据虽然能分辨出对位取代基对催化活性和热稳定性

表 2 不同催化剂高温聚合结果^{a)}

Table 2 Polymerization results using nickel catalysts in high temperature^{a)}

Entry	R	Catalyst ^{b)}	<i>T</i> (°C)	Act. ^{c)}	M_w ^{d)}	M_w/M_n	T_m (°C)	Ref.
1	Me	Cat-13d	80	7.08	2.01	2.6	40.4	2015 ^[27]
2		Cat-2d	60	4.48	2.98	2.2	—	2011 ^[28]
3		Cat-14d	70	4.22	2.36	2.1	59.0	2016 ^[69]
4	F	Cat-4a	60	1.74	2.88	2.2	46.5	2015 ^[39]
5		Cat-15a	50	4.82	2.80	2.1	54.8	2018 ^[70]
6	OMe	Cat-8a	50	3.93	2.23	2.3	35.3	2018 ^[64]
7		Cat-16a	80	6.01	2.91	2.4	—	2019 ^[72]
8	NO ₂	Cat-6a	50	1.72	5.50	2.3	81.8	2017 ^[63]
9		Cat-17e	90	4.34	1.88	2.0	—	2017 ^[73]
10	<i>t</i> -Bu	Cat-5a	50	3.90	1.00	4.6	29.1	2017 ^[25]
11		Cat-18a	80	4.00	1.80	2.1	70.9	2024 ^[71]
12	3,4,5-tri OMe	Cat-12a	80	3.42	2.35	1.8	70.6	2024 ^[68]

a) 乙烯10 atm., 甲苯作溶剂, 反应30min; b) 此处a (R_1 =Me, R_2 =H), b (R_1 =Et, R_2 =H), c (R_1 =*i*-Pr, R_2 =H), d (R_1 = R_2 =Me), e (R_1 =Et, R_2 =Me); c) 单位 10^6 g PE/mol Ni h; d) 单位 10^5 g/mol

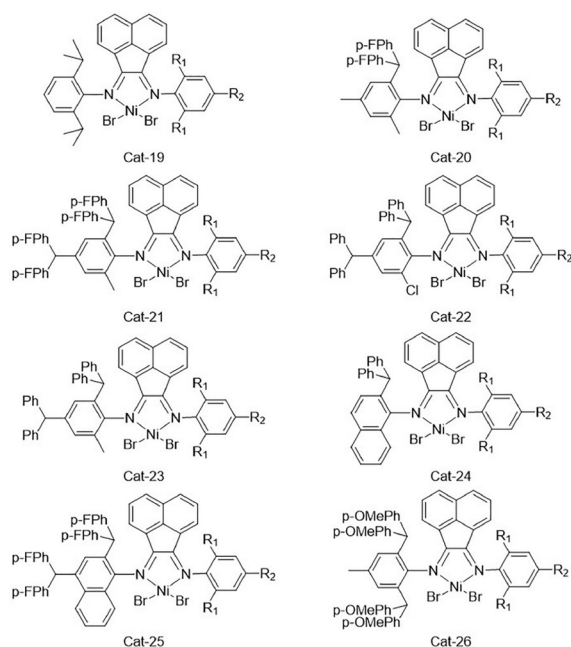


图 17 Cat-19~26的结构式

Figure 17 Structural formula of Cat-19~26.

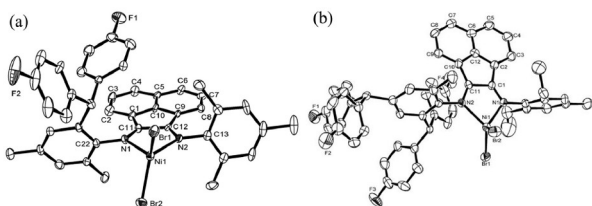
图 18 (a) Cat-20的ORTEP图^[74]; (b) Cat-21的ORTEP图^[75]

Figure 18 (a) ORTEP drawing of Cat-20 [74]; (b) ORTEP drawing of Cat-21 [75].

的影响,但是相差较小.无论是Cat-20 (N-芳基对位吸电子基)或是Cat-21 (N-芳基对位供电子基),在邻位氟代二苯甲基的影响下,均是耐热性较好的聚合催化剂.

N-芳基邻位取代基对催化剂的催化性能影响十分明显.将Cat-7 (CHPh_2)、Cat-22^[76] (Cl)、Cat-23^[77] (Me)三个仅N-芳基邻位取代基不同的催化剂进行对比,结果如表3所示. 50℃时三个催化剂催化活性排序如下: Cat-22 > Cat-23 > Cat-7,说明当N-芳基邻位取代基为吸电子基团时,催化剂的催化活性有明显提升,70℃时Cat-22的催化活性仍有 9.24×10^6 g PE/mol Ni h,说明N-芳基邻位取代基为吸电子基团时,催化剂的热稳定性也有所提升.而当N-芳基邻位取代基为大位阻基团时,由于空间位阻的影响,乙烯单体的插入受到

表 3 配体不同邻位取代基聚合结果^{a)}Table 3 Polymerization results using nickel catalysts^{a)}

Cat. ^{b)}	<i>T</i> (°C)	Act. ^{c)}	<i>M</i> _w ^{d)}	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	<i>T</i> _m (°C)
Cat-7a	50	3.98	1.17	1.9	37.5
	60	3.82	0.77	2.0	28.1
	70	3.77	0.49	2.0	25.4
	80	3.65	0.33	2.2	24.0
Cat-22a	50	10.86	5.43	2.5	101.0
	60	10.30	2.90	1.8	79.2
	70	9.24	2.07	1.7	79.2
	80	3.76	0.75	2.5	72.4
Cat-23e	40	6.89	3.50	2.7	94.6
	60	6.12	1.92	2.8	70.2
	80	3.25	1.62	2.7	53.8

a) 乙烯10 atm., 甲苯作溶剂, 反应30 min; b) 此处a ($R_1=\text{Me}$, $R_2=\text{H}$), b ($R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{H}$), c ($R_1=i\text{-Pr}$, $R_2=\text{H}$), d ($R_1=R_2=\text{Me}$), e ($R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{Me}$); c) 单位 10^6 g PE/mol Ni h; d) 单位 10^5 g/mol

干扰,使得Cat-7的聚合产物分子量低于Cat-22和Cat-23.

同样的,使用2位二苯甲基取代的N-萘基催化剂Cat-24^[78]作为聚合催化剂时,30℃时催化活性为 10^6 g PE/mol Ni h级别,所得聚合产物的分子量在 10^5 g/mol级别,但支化度远低于其他催化剂,为17~46/1000C,说明生成的聚合产物为线性低支化度聚乙烯.而N-萘环上邻对位用氟代二苯甲基取代(Cat-25^[79])时,由于氟代二苯甲基的影响,Cat-25的热稳定性略优于Cat-24.且其催化聚合所得聚合物分子量分布更窄,范围为1.29~1.99,说明可以通过特定取代基的引入来制备功能化聚乙烯,有较大的工业应用价值.

2018年,Yuan及其合作者^[80]制备得到了催化剂Cat-26.与之前邻位为氟代二苯甲基的Cat-13对比,邻位为供电子基团的Cat-26热稳定性较差,而由于空间位阻的关系催化活性也低于Cat-13.但其聚合产物 M_w 可达 1.22×10^6 g/mol,属于超高分子量聚乙烯,且支化度较低,仅29/1000C,说明配体上供电子基团和大空间位阻取代基之间的协同作用会使得聚合时链行走/链转移反应受到抑制.

图19中的Cat-27~29^[81~83]可以很好地探究空间位阻对催化剂催化性能的影响.从文章报道来看,当另一侧N-芳基取代基 R_1/R_2 相同时,相较于Cat-28,空间位阻更小的Cat-27耐热性更差,当温度升至50℃时,

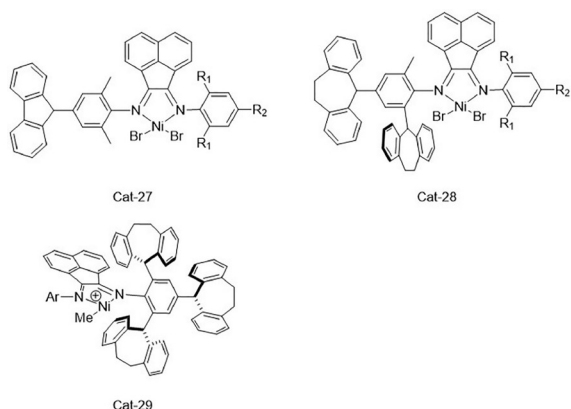


图 19 Cat-27~29结构式

Figure 19 Structural formula of Cat-27~29.

催化活性锐减为 1.2×10^6 g PE/mol Ni h, M_w 降为 0.61×10^5 g/mol, 而Cat-28在60℃时催化活性仍能保持 3.1×10^6 g PE/mol Ni h, M_w 为 1.8×10^5 g/mol. 有趣的是, Cat-27催化聚合所得产物的 T_m 值要普遍高于Cat-28. 而当N-芳基一侧两个邻位均用大位阻基团取代时, 催化剂Cat-29有非常好的热稳定性, 100℃下催化活性可达 2.5×10^6 g PE/mol Ni h. 其30℃下所得聚合产物, 支化度为72/1000C, 所有支链均为甲基, 只有当聚合温度进一步提高后, 支链长度才得到增加. 这三个催化剂聚合数据可以说明一定程度下空间位阻增大可以有效增加催化剂的热稳定性. 同时空间位阻的增大会抑制链行走的发生, 使得支链以短链为主.

2024年, Sun课题组^[84]为了进一步探索远程基团和对位取代基的电子性质对催化性能的具体影响, 合成了一系列不对称 α -二亚胺镍配合物Cat-30~32, 如图20所示. 在对这些镍配合物进行XRD衍射表征时发现远程F的引入和氨基的存在, 从空间位阻及电子诱导效应的角度会对镍中心的配位环境产生影响. 同时由于N-芳基邻位大位阻取代基(二苯甲基或氟代二苯甲基)的存在, 这一系列催化剂均有良好的催化活性和热稳定性. 同时, 这些聚合产物的支化度在109~174/1000C之间. 从Cat-30~32的聚合结果看, 吸电子基团的存在有利于提高催化活性, 供电子基团的存在有利于提高催化剂的热稳定性. 而远程氨基的引入会导致催化剂的聚合活性降低.

3.1.2 催化乙烯和极性单体共聚

前面提及的范醌骨架不对称 α -二亚胺镍催化剂工

作主要在乙烯聚合方面, 而这类催化剂在乙烯和极性单体共聚中也有两个应用.

2019年, Liu课题组^[22]报道了Cat-33催化剂. 通过对 R_1/R_2 的调控, 可以得到一系列空间位阻不同的催化剂, 如图21所示. 这些镍催化剂有较高的催化活性和热稳定性. 其不同空间位阻以及聚合温度对这些镍催化剂的催化性能以及所生成聚乙烯的力学性能有着重大影响. 具体而言, 在相同聚合温度下, 具有中等空间位阻的催化剂Cat-33b ($R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$) 和Cat-33c ($R_1 = \text{CHMe}_2$, $R_2 = \text{H}$) 比其他催化剂有着更高的支化度以及弹性应变恢复值. 这些乙烯聚合产物展现出了热塑性弹性体的特性. 在共聚催化活性方面, 通过极性单体掺入率来看, 催化剂Cat-33b和Cat-33c同样展现出了最佳的共聚性能, 极性单体的掺入比例均超过了2%.

2022年, Chen课题组^[52]报道了催化剂Cat-34, 如图22所示. 溶剂对Cat-34催化性能有较大影响. 甲苯为溶剂时, 相较于己烷, 生成的聚乙烯有更高的分子量和更低的支化密度. 因此, 在甲苯中生成的聚乙烯样品相较于在己烷中生成的样品, 其拉伸强度更低, 而断裂伸长率更高, 同时具有更好的弹性性能. 由于多个叔丁基

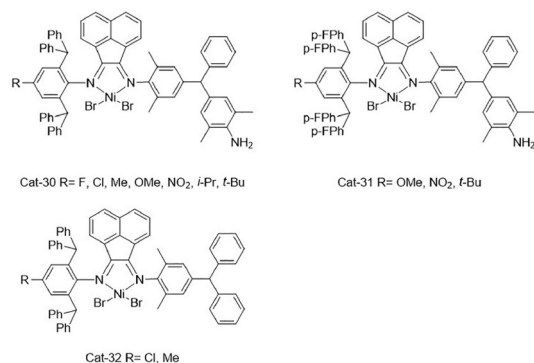


图 20 Cat-30~32结构式

Figure 20 Structural formula of Cat-30~32.

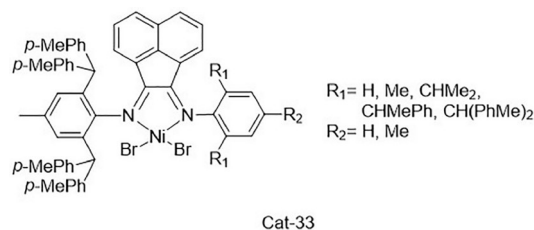


图 21 Cat-33结构式

Figure 21 Structural formula of Cat-33.

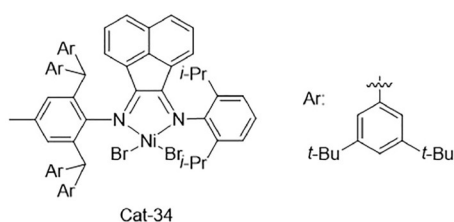


图 22 Cat-34 结构式

Figure 22 Structural formula of Cat-34.

所带来的空间位阻和电子效应协同作用, 叔丁基取代的Cat-34相较于未取代的Cat-2展现出更高的热稳定性. 在催化乙烯和10-十一烯酸甲酯的共聚时, 可以0.5%的10-十一烯酸甲酯掺入比例实现共聚.

综上所述, 基于茚酮骨架的不对称二亚胺镍催化剂是一类重要的后过渡金属催化剂. 茚酮骨架的刚性结构能有效稳定金属活性中心的配位环境, 减少因链行走引起的失活. 同时对配体结构的设计可以实现对其催化活性、热稳定性及聚合产物性能(分子量、支化度等)的精准调控. 通过两侧N-芳基取代基的差异化设计(如一侧为供电子基团, 另一侧为吸电子基团), 可以调控催化剂的电子分布和空间位阻, 这种不对称能够更好地平衡催化活性与稳定性. 配体中N-芳基取代基的电子效应决定了金属中心的电子密度. 供电子基团可以增强镍活性中心的电子密度, 从而提高催化活性, 而吸电子基团则会降低镍中心电子密度, 抑制链转移反应, 进而获得高分子量的聚合产物. N-芳基邻位取代基的电子诱导效应比N-芳基对位取代基的电子诱导效应更为重要, 对催化剂的催化效果影响更为明显. 此外, N-芳基邻位的大位阻取代基能够保护金属活性中心, 减少活性位点的失活, 从而提高催化剂的热稳定性和高温下的催化活性. 尽管N-芳基对位取代基不直接参与配位, 但可通过空间效应间接影响邻位取代基的保护作用. 如对位大位阻基团可以增强邻位取代基的屏蔽作用, 从而提升催化剂的热稳定性. 可以通过配体上取代基的调整来实现定制功能化聚乙烯, 在工业聚合领域有很大的应用前景.

3.2 丁二酮骨架的不对称 α -二亚胺镍催化剂

除了茚酮骨架外, 丁二酮作为一种更为廉价易得的工业品, 同样备受关注, 可以作为配体骨架制备不对称 α -二亚胺镍配合物.

2013年, Sun课题组^[85]以丁二酮为骨架制备得到了Cat-35, 如图23所示. 这一系列催化剂的热稳定性较差, 60℃时催化活性锐减为 0.78×10^6 g PE/mol Ni h. 因此, Sun课题组^[86]对结构进行优化, 将N-芳基邻位的二苯甲基替换成氟代二苯甲基, 得到Cat-36. Cat-36的催化活性和热稳定性均优于Cat-35, 并可获得分子量分布更窄的聚合产物.

2017年, Chen及其合作者^[29]制备得到了杂环取代的Cat-37~39用于乙烯聚合和乙烯/极性单体的共聚, 如图24所示. 在乙烯聚合时, 三个催化剂中NO杂环的Cat-37拥有最高的催化活性, N-五元杂环的Cat-39的催化活性最低, 这三种催化剂在乙烯聚合时有明显的链行走特征, 产物为高度支化的聚乙烯, 而作为对照的对称 α -二亚胺镍催化剂在乙烯聚合时往往得到高度线性的聚乙烯, 说明不对称 α -二亚胺镍催化剂在制备高支化度的热塑弹性体时比对称结构催化剂更具优势.

2017年, Wang及其合作者^[87]制备了Cat-40, 如图25所示. 这一系列催化剂能够通过取代基来调节空间位阻实现在较宽的范围内调节催化剂催化活性和聚合产物的分子量和支化度. 三个催化剂进行对比, 邻位异丙基取代的催化剂有更高的催化活性和热稳定性, 同时由于空间位阻较大, 所得聚乙烯的分子量高且支化度低. 2020年, Dai课题组^[51]制备得到了N-芳基邻位用二苯甲基等大位阻基团取代的不对称 α -二亚胺镍催化剂Cat-41/42. Cat-41的催化活性高于Cat-42, 但聚合产物分子量低于Cat-42. Dai等认为相较于Cat-41, Cat-42的配体结构在轴向空间有更大的位阻, 使其在聚合过程中可以有效抑制链转移, 因此能得到分子量更高的聚合产物. 这几组实验可以说明催化剂轴向的空间位阻会限制聚合时链转移等反应, 最终表现在聚合产物的支化度降低, 倾向于生成高分子量低支化度的聚合产物.

2020年, Jian课题组^[23]为了研究空间位阻在 α -二亚胺类物质催化聚合时的影响, 合成了一个不对称的 α -二亚胺镍配合物Cat-43和两个对称的 α -二亚胺镍配合物Ph-Cat和Ipty-Cat, 结构如图26所示, 其中Cat-43的空间位阻介于Ph-Cat和Ipty-Cat之间. 与对称的两个催化剂相比, 不对称的Cat-43聚合产物的支化度最高, 70℃时聚合产物的 M_w 也最高, 可达 7.96×10^5 g/mol, 远超Ph-Cat的 2.29×10^5 g/mol和Ipty-Cat的 1.06×10^5 g/mol.

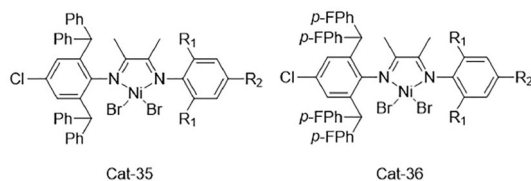


图 23 Cat-35/36结构式

Figure 23 Structural formula of Cat-35/36.

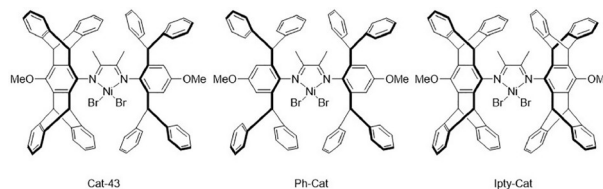


图 26 Cat-43结构式

Figure 26 Structural formula of Cat-43.

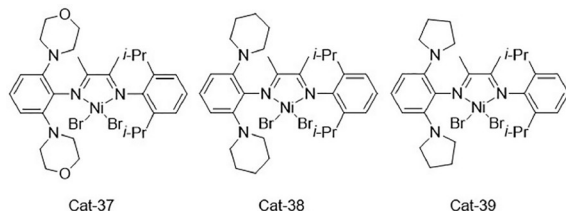


图 24 Cat-37~39结构式

Figure 24 Structural formula of Cat-37~39.

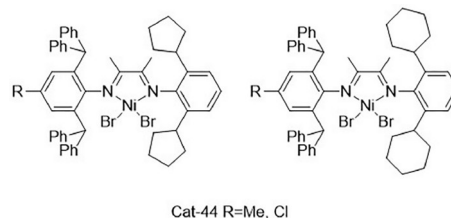


图 27 Cat-44结构式

Figure 27 Structural formula of Cat-44.



图 25 Cat-40~42结构式

Figure 25 Structural formula of Cat-40~42.

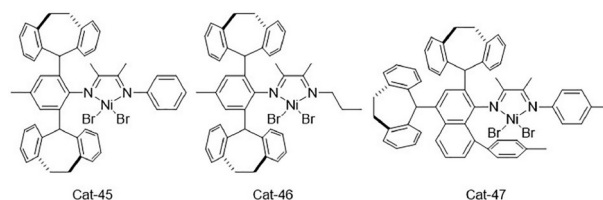


图 28 Cat-45~47结构式

Figure 28 Structural formula of Cat-45~47.

同之前的结论类似, 不对称结构的催化剂更有利于制备热塑弹性体。

2021年, Dai及其合作者^[24]进一步开发了体积大但具有柔性烷基取代基的不对称 α -二亚胺镍催化剂Cat-44, 如图27所示. 这些不对称的镍催化剂有极高的催化活性, 最高可达 1.4×10^7 g PE/mol Ni h. 而这类催化剂和刚性且体积大的镍催化剂对比, 在相同条件下, Cat-44有更高的催化活性(超过10倍), 所得的聚乙烯有更好的性能。

2022年, Dai和Fan等^[88,89]使用二苯并环庚基作为取代基制备得到了三种不对称 α -二亚胺镍催化剂Cat-45~47, 如图28所示. 在乙烯聚合时, 大位阻的二苯并环庚基取代基可以有效抑制链转移反应, 提高聚合物分子量. 半夹心式的Cat-47在轴向空间位阻过大, 导致其催化活性低于Cat-45/46. 与其他报道相反, Cat-47催化所得聚乙烯的支化度会随着温度升高而逐渐降低。

2023年, Yu及其合作者^[90]制备得到了热稳定性较高的不对称 α -二亚胺镍催化剂Cat-48用于制备高分子量的聚乙烯弹性体, 结构如图29a所示. 根据图29b可知, 该催化剂在 100°C 下催化活性仍能保持 1.70×10^6 g PE/mol Ni h, 说明该催化剂热稳定性较好. 该催化剂的聚合产物分子量可达 10^5 g/mol数量级, 支化度在141/1000C~220/1000C之间. 选用支化度为141/1000C的聚合产物做进一步理化测试时发现, 该材料显示出较好的拉伸强度(4.69 MPa)、杨氏模量(5.45 MPa)、韧性(2455.28 MJ/m³)和弹性恢复(在300%应变下10次循环后76%), 是一种十分典型的聚烯烃弹性体。

Li及其合作者^[91]设计了两种 α -二亚胺镍催化剂Cat-49/50用于乙烯聚合, 如图30所示. 这两种催化剂在较大温度范围内均能保证 10^6 g PE/mol Ni h级别的催化活性, 说明有较好的热稳定性. Gaan及其合作者^[92]

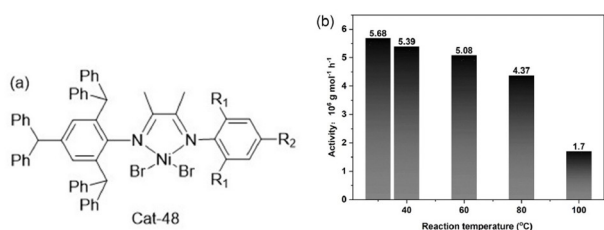


图 29 (a) Cat-48 结构式; (b) Cat-48 催化活性随温度变化结果^[87]

Figure 29 (a) Structural formula of Cat-48; (b) the polymerization activity *versus* temperature using Cat-48.

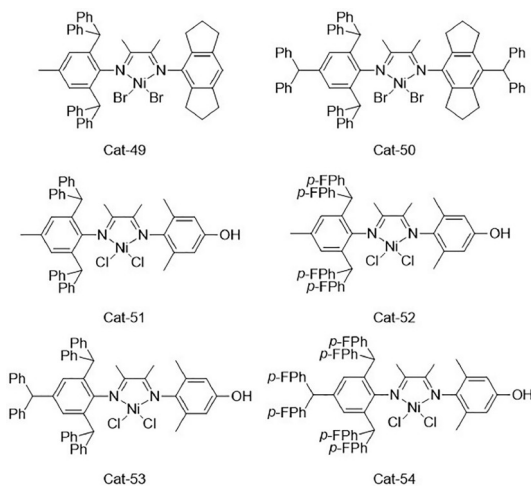


图 30 Cat-49~54 结构式

Figure 30 Structural formula of Cat-49~54.

制备了一系列取代基末端带有羟基的不对称 α -二亚胺镍催化剂Cat-51~54。一侧N-芳基邻位大位阻二苯甲基取代基减缓了链转移速率,使得催化产物具有高分子量(M_w 可达 1.8×10^6 g/mol),而另一侧空间位阻较小的取代基则为乙烯单体插入提供了足够的空间,进而带来了高催化活性(可达 2.91×10^7 g PE/mol Ni h)。而且从聚合结果看, N-芳基上的羟基并未对催化活性产生负面影响,后续可以将催化剂通过该羟基与负载载体进行共价连接,制备负载型非均相聚合催化剂用于乙烯聚合,大大提高了该类催化剂的工业化应用前景。

2024年, Fu课题组^[93]通过结合N-芳基邻位位阻和不对称策略,设计了一系列空间位阻逐渐变化的 α -二亚胺镍催化剂Cat-55,如图31所示。Fu等认为,引入较大的空间位阻增加了乙烯配位插入的难度,抑制了链转移和链行走的能力,进而影响了聚合活性以及产物的

分子量和支化度。因此空间位阻适中的催化剂Cat-55d,链增长速率高且链行走能力强,在较高温度下也能以高活性制备出高分子量的高支化聚乙烯(100 °C下催化活性为 1.4×10^6 g PE/mol Ni h, $M_w = 6.67 \times 10^5$ g/mol,支化度93/1000C)。Tan课题组^[94]合成了一系列不对称的 α -二亚胺镍催化剂Cat-56。这一系列镍催化剂将一侧N-芳基取代基固定,改变另一侧N-芳基取代基来调整催化剂的空间位阻。这些催化剂在乙烯聚合中均有较高的催化活性,催化剂的热稳定性随着空间位阻的增大而增大。

3.3 其他骨架的不对称 α -二亚胺镍催化剂

2018年, Gao课题组^[95]报道了一系列二亚胺镍催化剂,其中包括以二苯碳基为骨架的不对称 α -二亚胺镍催化剂Cat-57 (图32)。作者提出了一种新的机理模型用于解释聚合过程中甲基和长支链的生成,如图33所示。甲基通过一步链行走过程产生,而长链支化结构是由于乙烯插入到由镍迁移至甲基末端所形成的一级镍-烷基物种中形成的。乙烯插入到带有体积更大的烷基二级镍-烷基物种时会受到空间位阻限制。这种新的机理模型(途径I)有助于重新审视聚合时长支化链的形成过程,并从机理层面更好地理解镍/钨催化的乙烯

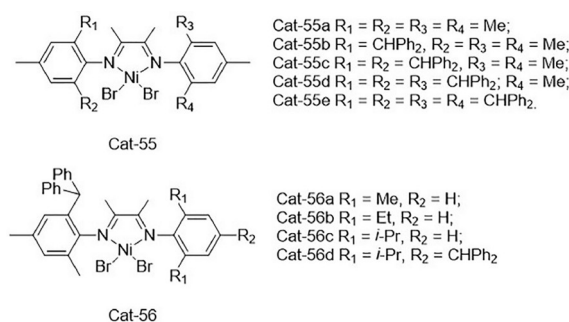


图 31 Cat-55/56 结构式

Figure 31 Structural formula of Cat-55/56.

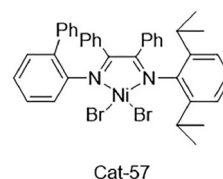


图 32 Cat-57 结构式

Figure 32 Structural formula of Cat-57.

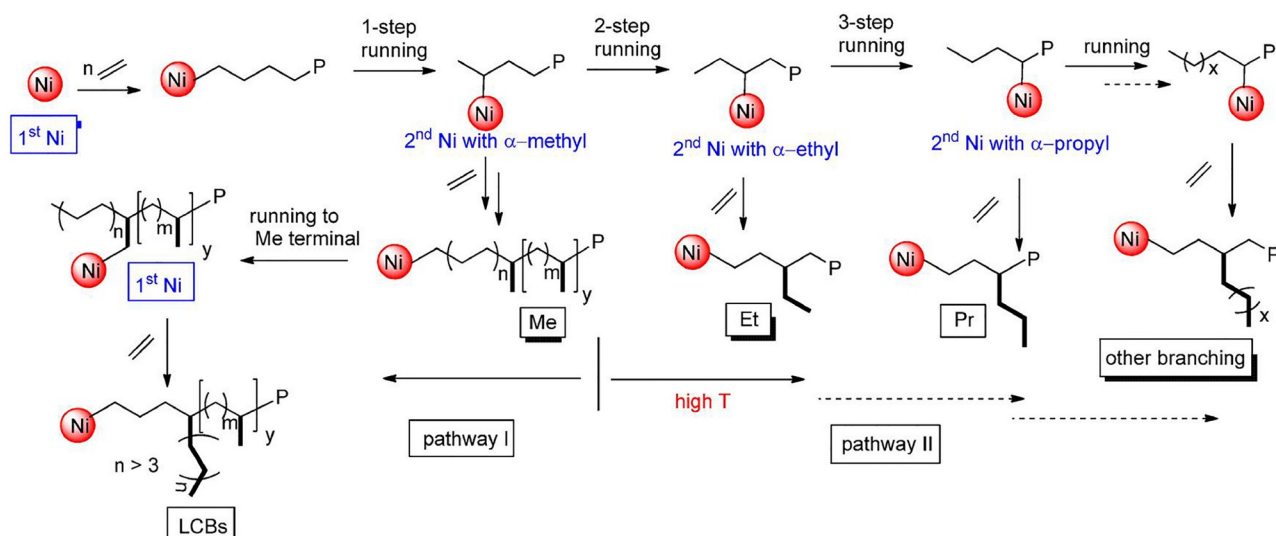


图 33 (网络版彩图) 乙烯聚合时长支链产生的可能机理^[95]

Figure 33 (Color online) Proposed mechanistic model for the formation of long-chain branchin^[95].

聚合中支化结构的形成原理。

2020年, Liu及其合作者^[49]制备得到了以二苯并桶烯为骨架的不对称 α -二亚胺镍催化剂Cat-58, 如图34所示。这类催化剂中带有轴向空间位阻较大的三联苯基以及赤道向空间位阻较大的二苯并桶烯基, 使得聚合反应中的链转移被有效抑制, 最终可得超高分子量聚乙烯(M_w 可达 1.75×10^7 g/mol)。在某些条件下, 当三联苯基部分引入缺电子的三氟甲基时, 该基团与骨架之间有明显的氟-氢相互作用, 这种作用能有效限制N-

三联苯基部分的旋转, 使得催化剂的热稳定性更高。

2021年, Dai课题组^[96]报道了一系列带有轴向大位阻二苯甲基取代基和赤道大位阻二苯并桶烯骨架的不对称 α -二亚胺镍配合物Cat-59。这些镍配合物在乙烯聚合中表现出高活性(约 10^6 g PE/mol Ni h), 在 90°C 时仍能保持该级别活性, 生成的聚乙烯具有超高分子量(1.27×10^7 g/mol), 且支化度很高(126/1000C)。当催化剂N-芳基取代基 R_1 为甲基时, 即使在高压和低温下也显示出高支化度(30°C 和6个大气压下为104/1000C~121/1000C), 并且支化度几乎不受反应温度的影响。而当 R_1 为氢时, 生成的聚乙烯分子量低了两个数量级, 仅 10^4 g/mol数量级, 支化度也下降很多。Dai及其合作者^[97]在Cat-59的工作基础上, 以Cat-60为参照催化剂, 进一步研究了催化剂对称结构对催化性能的影响。当两侧N-芳基取代基相同时, 这些准中心对称的镍催化剂可以催化乙烯聚合得到高熔点低支化度半结晶聚乙烯(11-34/1000C)。而两侧N-芳基取代基不同的Cat-60催化乙烯聚合可以得到高支化度聚乙烯(110-115/1000C), 且该聚合产物没有明显的熔点。Dai等最终认为 α -二亚胺催化剂的结构对称性和催化剂空间位阻的分布会影响链增长与支化形成的倾向, 最终影响聚乙烯的微观结构。

Jian及其合作者^[98]将戊基苄基和二异丙基苯基同二苯并桶烯骨架相结合制备得到了Cat-61。同对称结

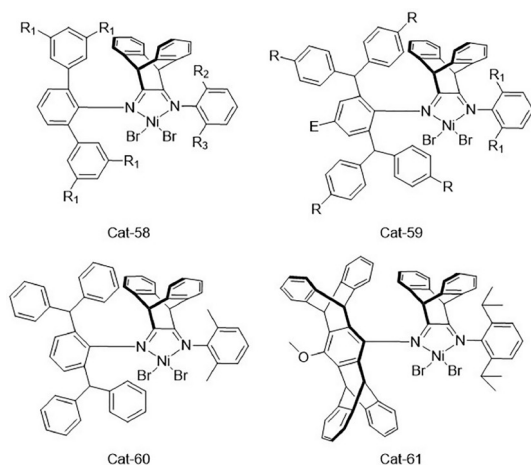


图 34 Cat-58~61结构式

Figure 34 Structural formula of Cat-58~61.

构的 α -二亚胺镍催化剂对比, 不对称的Cat-61表现出了更高的活性、更高的分子量以及最低支化度, 在120℃时催化活性仍有 10^6 g PE/mol Ni h数量级. Cat-61还可以催化乙烯和丙烯酸甲酯共聚, 得到高度支化的共聚物, 丙烯酸酯单元位于主链和支链的末端. 而且链内和链端掺入的比例以及丙烯酸酯掺入量均可以通过反应温度来快速调节.

3.4 负载型不对称 α -二亚胺镍催化剂

二亚胺镍催化剂的负载一般有两种形式^[38,99], 如图35所示, 一种是通过与载体表面的阴离子相配对, 另一种是通过共价键直接和载体相连接. 2006年, Schrekker和Brookhart等^[99]就将对称的 α -二亚胺镍催化剂负载于 SiO_2 , 当催化剂的镍负载量为3.0 wt%时, 其催化活性可达 1.08×10^4 g PE/g cat., 在80℃时催化活性仍有 6.0×10^3 g PE/g cat., 说明负载后的催化剂有很好的热稳定性. 这些非均相催化剂在生产高分子量且形态控制优良的聚乙烯方面表现出更高的稳定性和活性. 在乙烯和极性单体共聚过程中, 非均相镍催化剂也对极性单体展现出了更高的耐受性, 在共聚时可以掺入更高比例的极性单体.

2010年, Kim课题组^[42]将不对称 α -二亚胺镍配合物负载在硅胶上用于催化乙烯聚合(Cat-62@ SiO_2), 结构如图36所示. Kim等在配体侧链上引入氨基, 通过共价键与球形无孔硅胶相连. 这类负载型催化剂由于是共价键相连, 因此聚合时未观测到活性组分流失的现象, 较为稳定, 使用乙基倍半氯化铝为助催化剂时催化活性可达 10^5 g PE/mol Ni h数量级. 2019年, Sun及其合作者^[100]将Cat-6负载在用不同助催化剂改性后的二氧化硅上, 并将其与均相的Cat-6在相同条件下对比. 在30~50℃的温度区间内, Cat-6@ SiO_2 聚合反应的稳态动力学曲线较为稳定, 而Cat-6的热稳定性不足, 表现为聚合反应的稳态动力学曲线为衰减曲线. 同时, 均相的Cat-6催化所得聚合物为极细的聚合物颗粒, 呈淤浆状, 部分颗粒黏附在反应器内壁, 而Cat-6@ SiO_2 催化所得聚合物呈形态良好的球形颗粒, 对后处理而言是极大的提升. 2022年, Chen及其合作者^[101]设计了一种带磺酸钠基团的亚胺配体及其镍催化剂Cat-63@ SiO_2 . 实验发现在乙烯聚合中, 负载在 SiO_2 上的催化剂比相应的均相催化性能更佳, 具有极高的活性(2.6×10^7 g PE/mol Ni h), 聚合产物 M_n 为 2.65×10^6 g/mol,

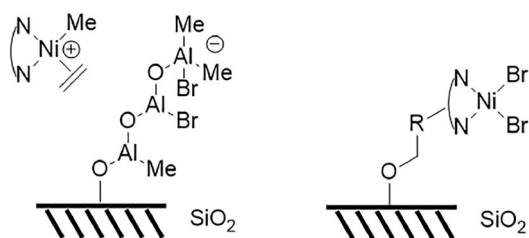


图35 二亚胺镍催化剂负载示意图

Figure 35 Graphical concept of supported α -diimine Ni complexes on SiO_2 .

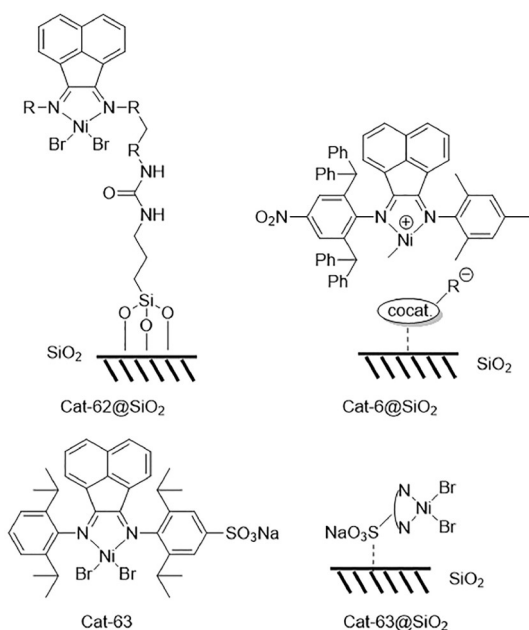


图36 Cat-62@ SiO_2 、Cat-6@ SiO_2 、Cat-63@ SiO_2 负载示意图

Figure 36 Graphical concept of Cat-62@ SiO_2 , Cat-6@ SiO_2 , Cat-63@ SiO_2 .

热稳定性也得到加强, 在80℃时催化活性仍有 7.2×10^6 g PE/mol Ni h. Cat-63@ SiO_2 催化乙烯和极性单体共聚时, 极性单体掺入比例可达12.3%, 比Cat-62的9.5%要高出许多.

2023年, Gaan及其合作者^[102]将Cat-51/52的侧链羟基与硅胶相连, 得到了负载在硅胶上的不对称 α -二亚胺镍配合物. 固体载体具有与配体的空间位阻相似的限域效应, 从而在乙烯单体插入过程中为活性镍位点提供独特的配位环境. 与均相聚合物相比, 这些负载的镍催化剂在乙烯的淤浆聚合中有很好的催化活性和热稳定性, 催化活性可达 3.9×10^6 g PE/mol Ni h, 合成的

聚乙烯表现出高分子量(10^6 g/mol)和高支化度(超过100/1000C)。作者在对载体硅胶进一步研究后发现硅胶表面过多的羟基会对镍活性中心产生负面影响, 从而降低催化活性。如图37所示, 如果用Si作桥连, Si-Cl易水解产生羟基从而影响催化活性, 因此Cat-51/52-Al@SiO₂的活性要优于Cat-51/52-Si@SiO₂。随后, Gaan等^[103]将Cat-51负载在介孔材料SBA-15上, 用于乙烯聚合。所得聚合物在纳米尺度上呈现出非常均匀的纤维形态, 直径约50 nm。合成的聚乙烯纳米纤维在常温下以高度定向的方式从纳米反应器中挤出, 得益于受限空间聚合, 该聚合产物有相当高的 M_w (1.62×10^6 g/mol)和相当低的支化度(13.6/1000C)。

2023年, Yang及其合作者^[104]为了控制聚合物颗粒形态并减少聚合物黏釜情况, 将均相的Cat-64/65通过共价键连接到改性的SiO₂载体上, 制备了Cat-64/65@SiO₂用于乙烯聚合, 如图37所示。聚合结果表明, 负载后聚乙烯的颗粒形态得到了显著改善, 聚乙烯的熔点大幅提高到了110℃以上。负载后的Cat-64/65@SiO₂催化所得聚合物分子量几乎是相应均相催化

剂催化所得聚合物分子量的两倍, 其中Cat-65@SiO₂催化得到的聚乙烯分子量可达 1.79×10^6 g/mol。

负载型不对称 α -二亚胺镍催化剂在乙烯聚合中表现出良好的催化活性。负载技术有效解决了均相催化剂易暴聚的问题, 提升了反应可控性。这类催化剂可以催化生成支化度范围广、分子量分布窄的聚乙烯, 通过调节载体类型和聚合温度等条件, 可以实现对支链结构的精准控制。

4 总结与展望

不对称 α -二亚胺镍催化剂在催化乙烯聚合方面表现出优越的性能, 可以生成多种高性能聚烯烃材料, 这些材料已经在多个领域得到广泛应用, 具有巨大的市场价值。这类催化剂还能催化乙烯和极性单体共聚, 得到各种改性的聚乙烯材料, 进一步拓展了应用场景。

与结构对称的二亚胺镍催化剂相比, 不对称 α -二亚胺镍催化剂的配体结构可调性更高。通过协同调控配体的空间位阻和电子效应, 提高催化剂的催化活性和热稳定性, 同时可以实现对聚合产物拓扑结构的精准控制。这些特点使得不对称 α -二亚胺镍催化剂在高性能聚乙烯材料(热塑弹性体、功能化聚乙烯等)领域具有不可替代的作用。

本综述总结了近年来不对称 α -二亚胺镍催化剂的研究进展及其合成方法。这些不对称 α -二亚胺镍催化剂在乙烯聚合及共聚方面有极高的催化活性和热稳定性。通过改变聚合温度、压力、助催化剂等条件可以影响聚合反应时链行走、链增长和链转移等过程, 从而实现了对聚合产物的分子量、分子量分布、支化度等性质的有效调节。以单一的乙烯为原料即可在这些催化剂的作用下制备得到线性低密度聚乙烯、热塑弹性体和超高分子量聚乙烯等高附加值的聚合物。尽管目前针对不对称 α -二亚胺镍催化剂负载的非均相聚合研究相对较少, 但其具有热稳定性高, 所得聚合物易于加工, 后处理简便等优势, 因此在工业应用中前景更为广阔。目前均相的不对称 α -二亚胺镍催化剂研究已较为深入, 将其负载制备成非均相催化剂可能成为未来的研究重点。由于不对称 α -二亚胺镍催化剂独特的催化性能, 其与目前工业应用的催化剂相比并不逊色, 因此进一步开发这类催化剂有望为聚烯烃工业化生产带来新的突破。

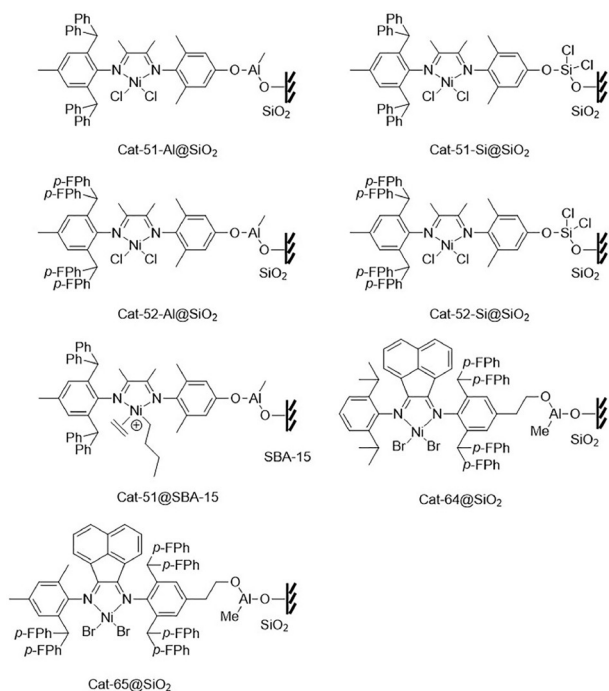


图 37 Cat-51/52@SiO₂、Cat-51@SBA-15、Cat-64/65@SiO₂负载示意图

Figure 37 Graphical concept of Cat-51/52@SiO₂, Cat-51@SBA-15, Cat-64/65@SiO₂.

参考文献

- 1 Sauter D, Taoufik M, Boisson C. *Polymers*, 2017, 9: 185
- 2 Geyer R, Jambeck JR, Law KL. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- 3 Strüzel M, Mihan S, Mülhaupt R. *Chem Rev*, 2016, 116: 1398–1433
- 4 Sinn H, Kaminsky W, Vollmer H, Woldt R. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1980, 19: 390–392
- 5 Hamid SH. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 1591–1596
- 6 Ittel SD, Johnson LK, Brookhart M. *Chem Rev*, 2000, 100: 1169–1204
- 7 Coates GW. *Chem Rev*, 2000, 100: 1223–1252
- 8 Chen EYX, Marks TJ. *Chem Rev*, 2000, 100: 1391–1434
- 9 Skupinska J. *Chem Rev*, 1991, 91: 613–648
- 10 Johnson LK, Killian CM, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6414–6415
- 11 Killian CM, Tempel DJ, Johnson LK, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 11664–11665
- 12 Gates DP, Svejda SA, Oñate E, Killian CM, Johnson LK, White PS, Brookhart M. *Macromolecules*, 2000, 33: 2320–2334
- 13 Leatherman MD, Svejda SA, Johnson LK, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 3068–3081
- 14 Svejda SA, Johnson LK, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 10634–10635
- 15 Shultz LH, Brookhart M. *Organometallics*, 2001, 20: 3975–3982
- 16 Tempel DJ, Brookhart M. *Organometallics*, 1998, 17: 2290–2296
- 17 Shultz LH, Tempel DJ, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11539–11555
- 18 Tempel DJ, Johnson LK, Huff RL, White PS, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 6686–6700
- 19 Mecking S, Johnson LK, Wang L, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 888–899
- 20 Guan Z, Cotts PM, McCord EF, McLain SJ. *Science*, 1999, 283: 2059–2062
- 21 Cotts PM, Guan Z, McCord E, McLain S. *Macromolecules*, 2000, 33: 6945–6952
- 22 Gong Y, Li S, Gong Q, Zhang S, Liu B, Dai S. *Organometallics*, 2019, 38: 2919–2926
- 23 Hu X, Zhang Y, Zhang Y, Jian Z. *ChemCatChem*, 2020, 12: 2497–2505
- 24 Hai Z, Lu Z, Li S, Cao ZY, Dai S. *Polym Chem*, 2021, 12: 4643–4653
- 25 Mahmood Q, Zeng Y, Yue E, Solan GA, Liang T, Sun WH. *Polym Chem*, 2017, 8: 6416–6430
- 26 Wang X, Fan L, Ma Y, Guo CY, Solan GA, Sun Y, Sun WH. *Polym Chem*, 2017, 8: 2785–2795
- 27 Du S, Kong S, Shi Q, Mao J, Guo C, Yi J, Liang T, Sun WH. *Organometallics*, 2015, 34: 582–590
- 28 Liu H, Zhao W, Hao X, Redshaw C, Huang W, Sun WH. *Organometallics*, 2011, 30: 2418–2424
- 29 Li M, Wang X, Luo Y, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11604–11609
- 30 Mahmood Q, Sun WH. *R Soc open sci*, 2018, 5: 180367
- 31 Möhring VM, Fink G. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1985, 24: 1001–1003
- 32 Schubbe R, Angermund K, Fink G, Goddard R. *Macro Chem Phys*, 1995, 196: 467–478
- 33 Johnson LK, Mecking S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 267–268
- 34 Zhang Q, Yan G, Wang J, Li Y, Zhang S, Wang Q, Ma Y, Sun W. *Petrochem Tech*, 2024, 53: 463–488 (in Chinese) [张秋月, 闫国春, 王建立, 李艺, 张世杰, 王权超, 马艳平, 孙文华. 石油化工, 2024, 53: 463–488]
- 35 Wang W, Qu S, Li X, Chen J, Guo Z, Sun WH. *Coord Chem Rev*, 2023, 494: 215351
- 36 Wang Z, Liu Q, Solan GA, Sun WH. *Coord Chem Rev*, 2017, 350: 68–83
- 37 Wang J, Wang L, Yu H, Ullah RS, Haroon M, Abdin Z, Xia X, Khan RU. *Eur J Inorg Chem*, 2018, 13: 1450–1468
- 38 Wu R, Klingler W, Stieglitz L, Gaan S, Rieger B, Heuberger M. *Coord Chem Rev*, 2023, 474: 214844
- 39 Fan L, Du S, Guo CY, Hao X, Sun WH. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2015, 53: 1369–1378
- 40 Schmiede BM, Carney MJ, Small BL, Gerlach DL, Halfen JA. *Dalton Trans*, 2007, 36: 2547–2562
- 41 Small BL, Rios R, Fernandez ER, Gerlach DL, Halfen JA, Carney MJ. *Organometallics*, 2010, 29: 6723–6731
- 42 Bahuleyan BK, Oh JM, Chandran D, Ha JY, Hur AY, Park DW, Ha CS, Suh H, Kim I. *Top Catal*, 2010, 53: 500–509

- 43 Abakumov GA, Cherkasov VK, Druzhkov NO, Kocherova TN, Shavyrin AS. *Russ Chem Bull*, 2011, 60: 112–117
- 44 Luo BT, Liu H, Lin ZJ, Jiang J, Shen DS, Liu RZ, Ke Z, Liu FS. *Organometallics*, 2015, 34: 4881–4894
- 45 Khoshsefat M, Zohuri GH, Ramezani N, Ahmadjo S, Haghpanah M. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2016, 54: 3000–3011
- 46 Gasperini M, Ragaini F. *Organometallics*, 2004, 23: 995–1001
- 47 Luo HK, Schumann H. *J Mol Catal A-Chem*, 2005, 227: 153–161
- 48 Lan XB, Li Y, Li YF, Shen DS, Ke Z, Liu FS. *J Org Chem*, 2017, 82: 2914–2925
- 49 Wang X, Dong B, Yang Q, Liu H, Zhang C, Zhang X. *Polym Chem*, 2020, 11: 6783–6793
- 50 Muhammad Q, Pang W, Wang F, Tan C. *Polymers*, 2020, 12: 2509
- 51 Li S, Dai S. *Polym Chem*, 2020, 11: 7199–7206
- 52 Chen A, Liao D, Chen C. *Chin J Chem*, 2022, 40: 215–222
- 53 Gasperini M, Ragaini F, Gazzola E, Caselli A, Macchi P. *Dalton Trans*, 2004, 33: 3376–3382
- 54 Mäkelä MJ, Korpela TK. *Chem Soc Rev*, 1983, 12: 309–329
- 55 Scarel A, Axet MR, Amoroso F, Ragaini F, Elsevier CJ, Holuigue A, Carfagna C, Mosca L, Milani B. *Organometallics*, 2008, 27: 1486–1494
- 56 Meduri A, Montini T, Ragaini F, Fornasiero P, Zangrando E, Milani B. *ChemCatChem*, 2013, 5: 1170–1183
- 57 Ragaini F, Gasperini M, Gallo E, Macchi P. *Chem Commun*, 2005, 41: 1031–1033
- 58 Camacho DH, Guan Z. *Chem Commun*, 2010, 46: 7879–7893
- 59 Li L, Jeon M, Kim SY. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 303: 110–116
- 60 He Z, Liang Y, Yang W, Uchino H, Yu J, Sun WH, Han CC. *Polymer*, 2015, 56: 119–122
- 61 Peindy N'dongo HW, Clément S, Richeter S, Guyon F, Knorr M, le Gendre P, Bauer JO, Strohmman C. *J Organomet Chem*, 2013, 724: 262–270
- 62 Mahmood Q, Zeng Y, Wang X, Sun Y, Sun WH. *Dalton Trans*, 2017, 46: 6934–6947
- 63 Wu R, Wang Y, Zhang R, Guo CY, Flisak Z, Sun Y, Sun WH. *Polymer*, 2018, 153: 574–586
- 64 Liu M, Zhang R, Ma Y, Han M, Solan GA, Yang W, Liang T, Sun WH. *Polym Chem*, 2022, 13: 1040–1058
- 65 Vignesh A, Zhang Q, Ma Y, Liang T, Sun WH. *Polymer*, 2020, 187: 122089
- 66 Ren G, Yuan R, Mahmood Q, Zeng Y, Wang Y, Hu Z, Zou S, Liang T, Sun WH. *J Mol Structure*, 2024, 1316: 139037
- 67 Yuan R, Wang Y, Mahmood Q, Zeng Y, Qin L, Zou S, Liang T, Sun WH. *Polymer*, 2024, 293: 126690
- 68 Wang X, Fan L, Yuan Y, Du S, Sun Y, Solan GA, Guo CY, Sun WH. *Dalton Trans*, 2016, 45: 18313–18323
- 69 Wu R, Wang Y, Guo L, Guo CY, Liang T, Sun WH. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2019, 57: 130–145
- 70 Hu Z, Ren G, Mahmood Q, Yu Z, Wang Y, Tahir KF, Zou S, Liang T, Sun WH. *New J Chem*, 2024, 48: 12174–12187
- 71 Zhang R, Wang Z, Ma Y, Solan GA, Sun Y, Sun WH. *Dalton Trans*, 2019, 48: 1878–1891
- 72 Zhang Q, Zhang R, Ma Y, Solan GA, Liang T, Sun WH. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 573: 73–86
- 73 Kong S, Song K, Liang T, Guo CY, Sun WH, Redshaw C. *Dalton Trans*, 2013, 42: 9176
- 74 Du S, Xing Q, Flisak Z, Yue E, Sun Y, Sun WH. *Dalton Trans*, 2015, 44: 12282–12291
- 75 Chen Y, Du S, Huang C, Solan GA, Hao X, Sun WH. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2017, 55: 1971–1983
- 76 Fan L, Yue E, Du S, Guo CY, Hao X, Sun WH. *RSC Adv*, 2015, 5: 93274–93282
- 77 Liu H, Zhao W, Yu J, Yang W, Hao X, Redshaw C, Chen L, Sun WH. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 415–422
- 78 Wen C, Yuan S, Shi Q, Yue E, Liu D, Sun WH. *Organometallics*, 2014, 33: 7223–7231
- 79 Yuan S, Yue E, Wen C, Sun WH. *RSC Adv*, 2016, 6: 7431–7438
- 80 Yuan S, Duan T, Zhang R, Solan GA, Ma Y, Liang T, Sun W. *Appl Organomet Chem*, 2019, 33: e4785
- 81 Katla V, Yue E, Rajendran NM, Liang T, Sun WH. *Comptes Rendus Chimie*, 2016, 19: 604–613
- 82 Zada M, Guo L, Zhang R, Zhang W, Ma Y, Solan GA, Sun Y, Sun W. *Appl Organomet Chem*, 2019, 33: e4749
- 83 Zhou A, Yuan R, Mahmood Q, Yuan S, Wang Y, Hu Z, Zou S, Liang T, Sun WH. *Polym Chem*, 2024, 15: 4029–4043
- 84 Zhang Q, Wang Q, Wang Y, Ashfaq AM, Ma Y, Liang T, Sun W. *Macro Chem Phys*, 2024, 225: 2400169
- 85 Jia D, Zhang W, Liu W, Wang L, Redshaw C, Sun WH. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2737–2745
- 86 Liu Q, Zhang W, Jia D, Hao X, Redshaw C, Sun WH. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 475: 195–202
- 87 Sun J, Wang F, Li W, Chen M. *RSC Adv*, 2017, 7: 55051–55059
- 88 Lu W, Liao Y, Dai S. *J Catal*, 2022, 411: 54–61

- 89 Lu Z, Liao Y, Fan W, Dai S. *Polym Chem*, 2022, 13: 4090–4099
- 90 Li X, Qin L, Mahmood Q, Yu Z, Zou S, Wang Y, Liang T, Sun WH. *Eur Polym J*, 2023, 200: 112520
- 91 Yuan W, Li W, Dai S. *Polymer*, 2023, 285: 126322
- 92 Wu R, Stieglitz L, Lehner S, Jovic M, Rentsch D, Neels A, Gaan S, Rieger B, Heuberger M. *Eur Polym J*, 2023, 186: 111830
- 93 Wang C, Tang S, He Y, Xu T, Fu Z. *Inorg Chim Acta*, 2024, 569: 122120
- 94 Shou J, Li P, Tian W, Liu Y, Zhang S, Wang F, Tan C. *Appl Organomet Chem*, 2024, 38: e7511
- 95 Pei L, Liu F, Liao H, Gao J, Zhong L, Gao H, Wu Q. *ACS Catal*, 2018, 8: 1104–1113
- 96 Lu Z, Chang G, Wang H, Jing K, Dai S. *Organometallics*, 2022, 41: 124–132
- 97 Lu Z, Xu X, Luo Y, He S, Fan W, Dai S. *ACS Catal*, 2023, 13: 725–734
- 98 Ma X, Zhang Y, Jian Z. *Molecules*, 2022, 27: 8942
- 99 Schrekker HS, Kotov V, Preishuber-Pflugl P, White P, Brookhart M. *Macromolecules*, 2006, 39: 6341–6354
- 100 Huang C, Zakharov VA, Semikolenova NV, Matsko MA, Mahmood Q, Talsi EP, Sun WH. *J Catal*, 2019, 372: 103–108
- 101 Sun Y, Wang Q, Pan Y, Pang W, Zou C, Chen M. *Chin J Chem*, 2022, 40: 2773–2779
- 102 Wu R, Lenz TM, Stieglitz L, Galois R, Zhao R, Rupper P, Lehner S, Jovic M, Neels A, Gaan S, Rieger B, Heuberger M. *J Catal*, 2023, 426: 270–282
- 103 Wu R, Lenz TM, Alfayez FAS, Zhao R, Rupper P, Perret E, Lehner S, Jovic M, Gaan S, Rieger B, Heuberger M. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202315326
- 104 Sun YL, Hou YH, Cui MM, Meng H, Liu BY, Yang M. *Catal Lett*, 2024, 154: 1945–1957

Recent advances on asymmetric α -diimine nickel catalysts for polymerization of ethylene

Yan-Jun Zhuang^{*}

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

**Corresponding author (email: zyj123@zjnu.edu.cn)*

Abstract: As an important class of late-transition metal catalysts, α -diimine nickel complexes have extensive application prospects in the field of ethylene polymerization. Among them, asymmetric diimine nickel catalysts have attracted significant attention from the academic community in recent years due to the high modifiability of their ligand skeletons and excellent catalytic polymerization performance. This paper systematically reviews the research progress of asymmetric diimine nickel catalysts, with a focus on discussing two aspects: the preparation methods of ligands and the progress of structural evolution. Studies have shown that through rational ligand design, the steric and electronic effects of the catalysts can be effectively regulated, thereby optimizing their catalytic performance. Based on the existing research results, this paper further prospects the development potential of this type of catalysts in the field of olefin polymerization.

Keywords: ethylene polymerization, asymmetric α -diimine nickel catalysts, thermoplastic elastomer

doi: [10.1360/SSC-2024-0285](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0285)