



氮杂环卡宾金属配合物催化烯烃聚合研究进展

张扬^{1,2}, 高佳蕾^{1,2}, 罗志³, 高中华^{1,2*}, 李化毅^{1*}, 叶松^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102627

*通讯作者, E-mail: gaozh@iccas.ac.cn; lihuayi@iccas.ac.cn; songye@iccas.ac.cn

收稿日期: 2026-02-05; 接受日期: 2026-02-24; 网络版发表日期: 2026-05-28

国家自然科学基金(编号: U23B20161)资助项目

摘要 聚烯烃是全球产量巨大、应用广泛的合成高分子材料。开发高性能、高选择性并能精准调控聚合物结构的催化体系, 一直是该领域的研究重点。氮杂环卡宾(NHC)作为一类具有强 σ 给电子能力和结构可调性的配体, 在过渡金属催化烯烃聚合领域展现出较大潜力。本文依据金属中心在周期表中的分族及配体结构类型, 系统综述了氮杂环卡宾金属配合物在催化烯烃聚合中的研究进展, 探讨其分子结构、催化性能以及配体结构与催化行为之间的构效关系, 并对其未来发展进行了总结与展望。

关键词 氮杂环卡宾, 过渡金属配合物, 催化, 烯烃聚合, 聚烯烃

1 引言

烯烃聚合是高分子中最重要和最具影响力的反应之一, 其产物聚烯烃构成了全球产量丰富的合成高分子材料。开发高性能、高选择性且能实现聚合物结构精准调控的催化体系, 一直是该领域研究的核心目标。诸如传统的Ziegler-Natta催化剂、茂金属催化剂等虽已取得成功^[1], 但为进一步扩展聚烯烃材料的性能边界和应用范围, 新型催化剂的设计仍是研究热点。

氮杂环卡宾(N-heterocyclic carbenes, NHCs)通常是一类单线态卡宾(图1)。1991年, Arduengo等^[2]成功分离并表征了首例稳定的游离NHC。卡宾中心碳原子采取 sp^2 杂化, 其未成键电子位于同一 sp^2 杂化轨道, 空p轨道可接受来自相邻杂原子的电子。当氮杂环卡宾作

为配体时, 中心碳的电子可以对金属 σ -配位, 而其空p轨道也可以接受来自金属的反馈电子。早在20世纪70年代早期, Cardin等^[3]就对卡宾金属配合物的研究进行了综述。与广泛应用的膦配体相比, NHCs通常具有更强的 σ 给电子能力和更弱的 π 受电子能力, 能够形成更稳定的金属-碳键, 从而有效稳定催化循环中的活性中间体。更重要的是, 其环上的取代基具有极高的可调节性, 允许从电子效应和空间位阻两个维度对配合物的性质进行精细设计, 实现对催化活性、选择性与稳定性的精准调控。

基于上述优异特性, NHC-过渡金属配合物已在交叉偶联^[4,5]、烯烃复分解^[6,7]等众多催化反应中展现出优秀的性能, 推动了金属有机化学和均相催化领域研究的进展。然而, 其在烯烃聚合领域的应用潜力和系

引用格式: Zhang Y, Gao J, Luo Z, Gao ZH, Li H, Ye S. Advances in NHC-transition-metal complex-catalyzed olefin polymerization. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1756-1773, doi: 10.1360/SSC-2026-0035

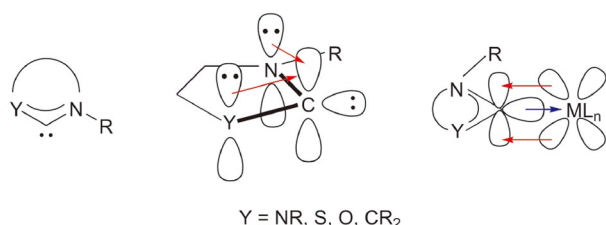


图 1 (网络版彩图)氮杂环卡宾及其金属配合物

Figure 1 (Color online) N-heterocyclic carbene and its metal complex.

统性研究起步相对较晚,直至近二十年才迎来逐步的发展.大量研究表明,将NHC配体引入聚合催化剂,能够影响催化剂的活性、寿命、对极性单体的耐受性,并可有效调控聚合物的分子量及分布、立构规整性等参数.

本文旨在综述氮杂环卡宾的过渡金属配合物在催化烯烃聚合中的研究进展:从卡宾金属配合物催化烯烃聚合的机理切入,将配合物的金属中心按稀土金属(Sc、Y、Ln)、IVB族(Ti、Zr、Hf)、VB/VIB族(V、Cr)、VIII族(Ir、Ni、Pd)和IB族(Cu、Ag、Au)的顺序分节,重点阐述各类卡宾金属配合物的分子结构与催化活性、选择性、稳定性等性能,并探讨配体结构与催化行为之间的构效关系.最后,将对当前研究面临的挑战进行总结,并对其未来发展方向进行展望.下文中催化剂活性以 $\text{g}(\text{mol cat.})^{-1}\text{h}^{-1}$ 为判断单位,对于简单烯烃单体,活性与数值对应关系为:极低($<10^3$);低($10^3\sim 10^4$);中等($10^4\sim 10^5$);高($10^5\sim 10^6$);极高($>10^6$),大分子量烯烃单体(如降冰片烯)则相应乘以 10^2 .

2 卡宾金属配合物催化烯烃聚合机理

卡宾金属配合物主要通过烯烃配位的方式催化烯烃聚合,其中常见的是Cossee-Arlman机理(图2)^[8-10].以乙烯为例,催化剂与助催化剂等活化试剂作用后生成带有空位的活性中心,烯烃单体对活性金属中心进行连续的配位-插入,最终通过 β -H消除等方式得到聚合产物.由Briggs^[11]于1989年提出的环金属机理在烯烃齐聚的解释上更为适用(图3):同样以乙烯为例,催化剂形成的活性金属物种与至少两个烯烃分子配位,并通过环金属化成环,经过后续烯烃插入和最终的 β -H转移,得到产物.从机理的角度来看,调控催化剂的性能,本质上是通过调控电子效应和空间效应两方面,

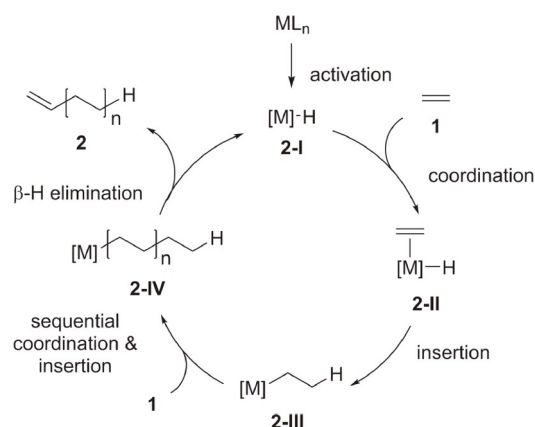


图 2 过渡金属催化乙烯聚合Cossee-Arlman机理示意图

Figure 2 Cossee-Arlman mechanism for ethylene polymerization catalyzed by transition metals.

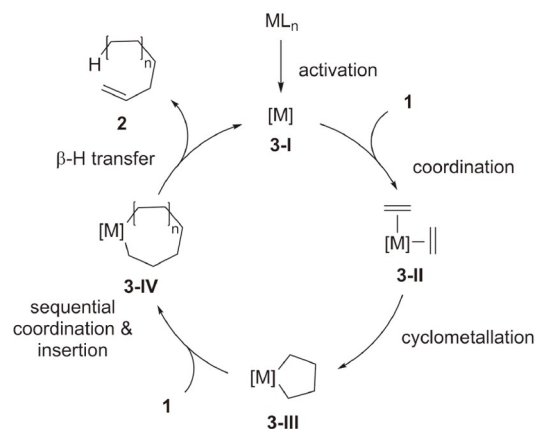


图 3 过渡金属催化乙烯聚合环金属机理示意图

Figure 3 Metallocycle mechanism for ethylene polymerization catalyzed by transition metals.

直接或间接影响单体插入、 β -H消除等基元反应.

3 稀土金属(Sc, Y, Ln)卡宾配合物

稀土金属离子具有同周期元素中较大的离子半径、高的配位数以及强的Lewis酸性,这些特性使其在烯烃聚合中能够表现出独特的反应活性和选择性.本节将重点综述NHC-稀土金属配合物在烯烃选择性聚合与共聚等方面的研究进展.

2007年,崔冬梅课题组^[12]报道了双烷基与茚基修饰的咪唑卡宾(Ind-NHC)配位的稀土金属配合物

(图4a), 之后他们^[13]报道了对应的苄基修饰的咪唑卡宾(Flu-NHC)配合物(图4b). 结果表明, 当使用 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 Al^iBu_3 活化Flu-NHC配合物催化异戊二烯聚合时, 可以实现高选择性的3,4-聚合, 其中以Lu为中心的配合物可达到99%的选择性, 即使在80 °C的高温下也仍保持94.5%的选择性. Flu-NHC较Ind-NHC使配合物具有更高的活性和3,4-选择性, 这是因为苄基的空间位阻更大, 可以有效控制异戊二烯的插入方式. Flu-NHC-Ln配合物还被他们课题组应用于乙烯与高级 α -烯烃共聚(图4c)^[14]. 配合物的活化体系延续了先前的工作, 使乙烯与1-己烯和1-辛烯的共聚活性分别达到极高(4.12×10^6 与 $3.64 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ h}^{-1}$). 此外, 通过改变共聚单体的投料比, 可以控制 α -烯烃在共聚物中的插入率(1-己烯: 2.95~20.2 mol%; 1-辛烯: 2.1~38.7 mol%). 中心金属Dy和Er没有活性, 而Sc因其较小的离子半径与强Lewis酸性表现出显著的活性. 除了催化乙烯与高级 α -烯烃共聚, 2018年, 崔冬梅课题组^[15]还分别报道了Flu-NHC-Sc配合物催化乙烯与苯乙烯/极性苯乙烯共聚的工作(图4d), 前者以 $5.08 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的共聚活性、16.1~43.2 mol%的苯乙烯可控插入率得到无连续苯乙烯序列的伪无规共聚物; 后者则以最高 $3.19 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的活性, 实现了乙烯与多种极性苯乙烯的共聚, 得到伪交替或完美交替共聚物^[16]. Flu-NHC-Sc配合物还可以催化乙烯与丁二烯共聚^[17], 得到高分子量、以反式-1,4结构为主、含少量结构缺陷的无规共聚物, 共聚活性最高可达 $1.64 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 这种共聚物经硫化之后, 具有优异的拉伸强度、耐老化性、抗穿刺性、耐磨性等, 综合性能超越天然橡胶与丁苯橡胶.

2008年崔冬梅课题组^[18]报道了一种CCC-型三齿钳形双卡宾-稀土金属配合物(图5a). 这种配合物可以通过向配体的前体咪唑盐与 LnCl_3 的混合悬浊液中加入 $n\text{BuLi}$ 再处理得到(图5b). 核磁共振波谱(NMR)与X射线衍射分析确定其为含四氢呋喃配位的二溴化物. 这种配合物用于催化异戊二烯聚合^[19], 中心金属为Nd、 AlEt_3 作助催化剂时活性最高, 中心金属为Gd、Dy、Y、Ho亦有可观的活性, 而Sc、La、Sm、Tm、Lu则无活性. 聚合的顺式1,4-选择性高达99.6%, 在80 °C的高温下仍能保持97.6%的选择性. 核磁手段表明催化的活性物种为Ln与Al双氢桥联的阳离子.

崔冬梅课题组^[20]还报道了使用 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 活

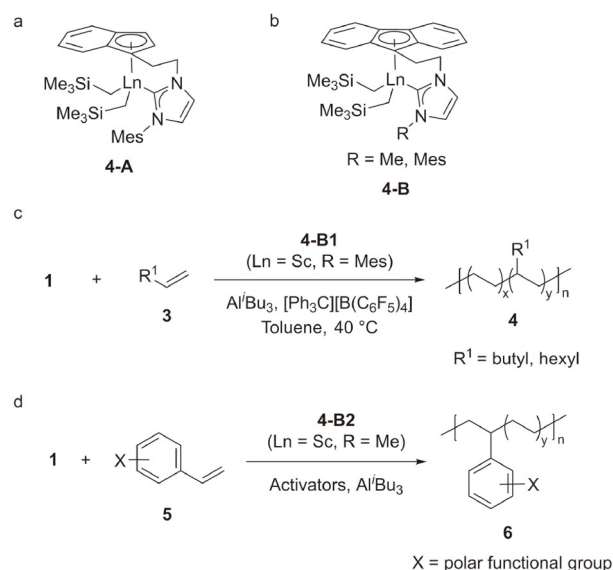


图4 (a) Ind-NHC-Ln配合物; (b) Flu-NHC-Ln配合物; (c) Flu-NHC-Sc配合物催化乙烯与高级 α -烯烃共聚; (d) Flu-NHC-Sc配合物催化乙烯与极性苯乙烯共聚

Figure 4 (a) Ind-NHC-Ln complexes; (b) Flu-NHC-Ln complexes; (c) copolymerization of ethylene with higher α -olefins catalyzed by Flu-NHC-Sc complex; (d) copolymerization of ethylene with polar styrenes catalyzed by Flu-NHC-Sc complex.

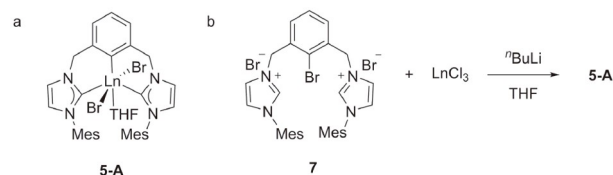


图5 (a) CCC-型三齿NHC-Ln配合物; (b) CCC-型三齿NHC-Ln配合物的合成

Figure 5 (a) CCC-pincer bis(NHC)-Ln complexes; (b) synthesis of CCC-pincer bis(NHC)-Ln complexes.

化的双烷基与脒基修饰NHC的Lu配合物(Am-NHC-Lu). Am-NHC-Lu被用于催化异戊二烯聚合(图6), 可在室温下30 min内完全转化500当量的异戊二烯, 且具有大于98%的3,4-选择性, 最高可在0 °C时达99.3%. 聚异戊二烯-Lu的活性末端可以进一步引发 ϵ -己内酯的开环聚合(ROP), 得到分布窄、分子量在 4.9×10^4 到 10.2×10^4 内可控的嵌段共聚物. Am-NHC-Lu还可催化2-苯基-1,3-丁二烯(2-PB)的3,4-聚合^[21], 选择性最高可达96.9%. 当温度升高或溶剂极性降低时, 3,4-选择性下降; 位阻增大有利于提高3,4-选择性, 但活性有所下降.

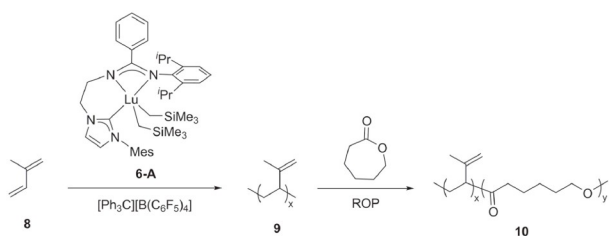


图 6 Am-NHC-Lu配合物催化异戊二烯3,4-聚合及活性末端形成嵌段共聚物

Figure 6 3,4-Polymerization of isoprene catalyzed by Am-NHC-Lu complex and formation of block copolymers via active chain ends.

徐铁齐课题组^[22]报道了三烷基与二取代咪唑卡宾的Sc配合物(NHC)Sc(CH₂SiMe₃)₃ (图7a)催化 α -烯烃均聚或1-己烯/1,5-己二烯共聚: 1-己烯均聚活性最高可达 $2.52 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 生成分子量可控的无规立构聚烯烃; 1-己烯/1,5-己二烯发生无规共聚, 己二烯含量可在26.6~98.6 mol%调控, 且发生分子内环化的选择性高. 之后徐铁齐等^[23]还报道了此配合物催化含硫 α -烯烃单体聚合得到结晶性聚合物(图7b): 1000当量单体24 h转化率91%, 熔融温度 T_m 可以达到91 °C, 间同立构度 $rrrr$ 高达0.95, 立体规整性与单体结构都会影响聚合物的结晶能力. 单体含给电子基有利于活性, 含吸电子基则有利于间规度; 邻位取代基会显著降低聚合活性和间规度. (NHC)Sc(CH₂SiMe₃)₃还被陈世超课题组^[24]用于催化邻甲氧基苯乙烯或其硅氧基或氟取代衍生物的聚合(图7c), 表现出高活性($2.16 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$)、高间规选择性($rrrr > 0.99$)、高产物分子量(M_n 达 $4.6 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$)等催化性能. 密度泛函理论(DFT)计算证明了邻甲氧基苯乙烯的杂原子与双键分别通过 σ 、 π 与Sc中心配位, 降低单体的插入能垒.

何高红课题组与苏一鸣课题组^[25]联合报道了咪唑啉衍生的NHC稀土金属配合物IBiox-Ln(CH₂SiMe₃)₃, 其中Sc中心的配合物在2当量的[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]活化下催化1-己烯聚合表现出达 $2.85 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的高活性; Sc配合物还可催化1-己烯与1,7-辛二烯共聚, 得到单体比例可调、含约20 mol%侧链乙烯基的无规共聚物(图8). 侧链乙烯基可通过光引发硫醇-烯点击反应进行后修饰, 引入羧基, 提高共聚物的亲水性.

在众多稀土金属中, Sc因其最小的离子半径和最强的Lewis酸性通常具有较好的表现. 以崔冬梅课题组的工作为代表的一系列研究, 展现了NHC-稀土金属配

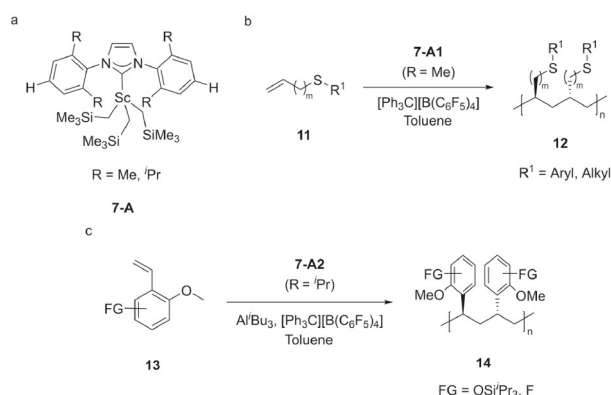


图 7 (a) (NHC)Sc(CH₂SiMe₃)₃配合物; (NHC)Sc(CH₂SiMe₃)₃配合物催化(b) 含硫 α -烯烃单体聚合和(c) 功能化的邻甲氧基苯乙烯聚合

Figure 7 (a) (NHC)Sc(CH₂SiMe₃)₃ complexes; (b) polymerization of sulfur-functionalized α -olefins and (c) functionalized *o*-methoxystyrenes catalyzed by (NHC)Sc(CH₂SiMe₃)₃ complex.

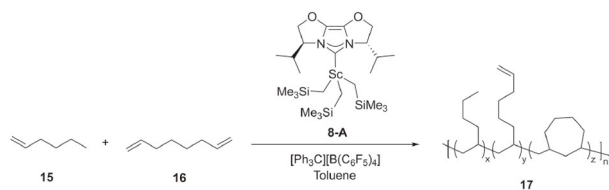


图 8 IBiox-Sc(CH₂SiMe₃)₃配合物催化1-己烯与1,7-辛二烯共聚

Figure 8 Copolymerization of 1-hexene with 1,7-octadiene catalyzed by IBiox-Sc(CH₂SiMe₃)₃ complex.

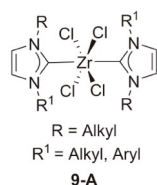
合物在催化烯烃高选择性聚合与单体比例可调的共聚反应中取得的成果, 表现出非凡的潜力.

4 IVB族金属(Ti, Zr, Hf)卡宾配合物

IVB族金属是经典Ziegler-Natta催化剂的核心元素, 其配合物在烯烃聚合工业中占据统治地位. 本节将梳理各类NHC-IVB族金属配合物, 并讨论它们在烯烃聚合中的应用.

Erker等^[26]在2002年报道了双NHC配位的Zr氯化物(图9), X射线衍射表明, 两个NHC处于配位八面体上的对位. 他们采用多种NHC上具有不同取代基的配合物催化乙烯聚合, 最高达到 $7.5 \times 10^4 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的中等活性, 并得到线性的聚乙烯产物.

Kawaguchi等^[27]报道了一种双(邻酚苄基)取代的NHC-Ti配合物(图10a), 邻酚苄基与NHC形成的三齿配

图9 (NHC)₂ZrCl₄配合物Figure 9 (NHC)₂ZrCl₄ complexes.

体与Ti呈经式配位。使用改性甲基铝氧烷(MMAO)活化后, 该配合物能以 $2.90 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的活性催化乙烯聚合。之后, 张道课题组^[28]使用甲基铝氧烷(MAO)活化相似的Ti配合物催化乙烯聚合, 以 $9.69 \times 10^4 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 活性得到低分子量线性聚乙烯。Dagorne课题组^[29]于2013年报道了三齿NHC-双酚配体的Zr/Hf苕基配合物(图10b), 使用[HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]活化后, 可定量生成NMe₂Ph配位的阳离子活性物种, 实现高效催化1-己烯齐聚, 能以最高77%的选择性生成1-己烯三聚产物。选择性来源于NMe₂Ph的配位, 稳定阳离子的同时增大空间位阻, 促进2,1-插入。Despagnet-Ayoub等^[30]报道了结构类似的配合物(图10c), 通过添加不同配体可以实现从齐聚到聚合的可控切换: 配体通过改变金属中心周围的立体环境, 调控插入方式(1,2或2,1), 从而影响链终止概率。Fryzuk等^[31]报道了同为三齿NHC-双杂原子配体的Zr/Hf配合物(图10d), NHC-双胺结构由咪唑与氯代胺发生取代得到。配合物在[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]活化后产生阳离子活性物种, 其中Zr配合物有 $1.25 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的中等乙烯聚合活性。

Longo等^[32]于2011年报道了环戊烷氧基修饰的NHC-Zr配合物(图11a)。使用MAO作为助催化剂催化乙烯聚合, 得到高分子量线性聚乙烯($M_w > 6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), 多分散系数(polydispersity index, PDI) > 2; 同样条件进行丙烯聚合, 得到高度等规聚丙烯和无规聚丙烯的混合物。结合聚合中的多活性中心行为, 他们通过DFT计算推测了可能催化等规聚合的活性结构。次年, Longo等^[33]报道了其他烷氧基NHC-Zr配合物(图11b), 聚合与DFT计算研究结果与上一篇报道的结果^[32]类似, 都存在多活性中心。

Grubbs课题组^[34]报道了有两个NHC-酚双齿配体的Ti/Zr配合物(图12a), 用于催化乙烯均聚或与1-辛烯/降冰片烯共聚。在MAO作助催化剂时, 催化活性一般,

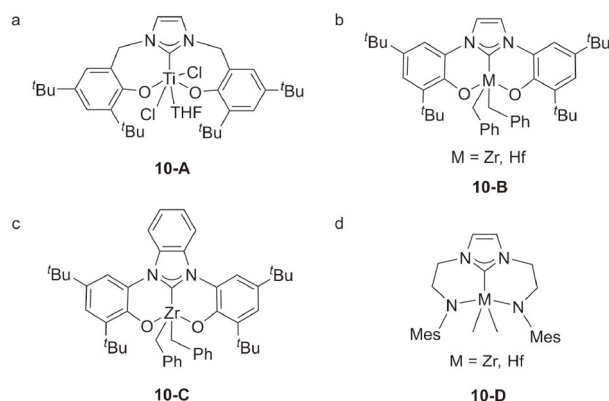


图10 (a~d) NHC-双杂原子三齿配体IVB族金属配合物

Figure 10 (a~d) Group IVB metal complexes with tridentate NHC-donor ligands.

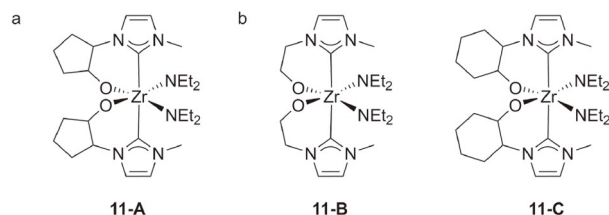


图11 (a, b) 烷氧基NHC-IVB族金属配合物

Figure 11 (a, b) Alkoxy-functionalized NHC-group IVB metal complexes.

可能归因于酚氧基邻位的大位阻基团或NHC的强给电子性。2013年他们开展了更为深入的研究^[35], 发现该配合物催化乙烯聚合生成高分子量、宽分布的线性聚乙烯, Zr的活性高于Ti, 但产物分子量较低, 链转移更频繁; Ti中心配合物催化苯乙烯聚合可生成高度间规聚苯乙烯(图12c), 但此种配合物未能成功催化乙烯与苯乙烯共聚。Buchmeiser等^[36]则在2019年报道了单个NHC-酚双齿配体的Ti配合物(图12b), 用于乙烯均聚或与降冰片烯/环戊烯共聚。配合物的电子与空间因素不利于β-H消除, 使聚合产物产生较高的分子量, 即 $M_n > 6 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ 。

Lavoie等^[37]于2011年报道了NHC-亚胺双齿Ti/Zr配合物(图13a)催化乙烯聚合的研究, Zr中心较Ti有更高的活性, 达 $1.40 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。Nomura等^[38]在2019年报道了带有弱配位硼酸根的阴离子NHC(WCA-NHC)配体的Ti茂配合物(图13b), 并用于乙烯均聚或与1-己烯共聚(图13c)。催化所得聚乙烯具有高分子量和单活性中心催化特征, 活性最高可达4.59

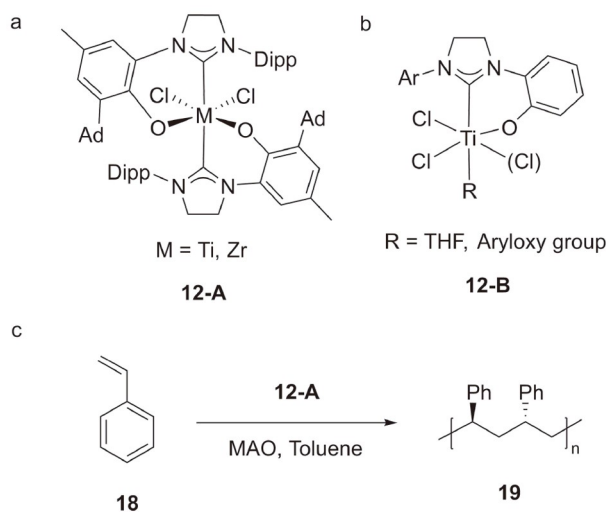


图 12 (a) 苯酚-NHC双齿配体Ti/Zr配合物; (b) 单个NHC-酚双齿配体的Ti配合物; (c) 苯酚-NHC-Ti配合物催化苯乙烯聚合生成高度间规聚苯乙烯

Figure 12 (a) Phenol-NHC bidentate Ti/Zr complexes; (b) Ti complex with a single NHC-phenol bidentate ligand; (c) highly syndiotactic polystyrene produced from styrene polymerization catalyzed by phenol-NHC-Ti complexes.

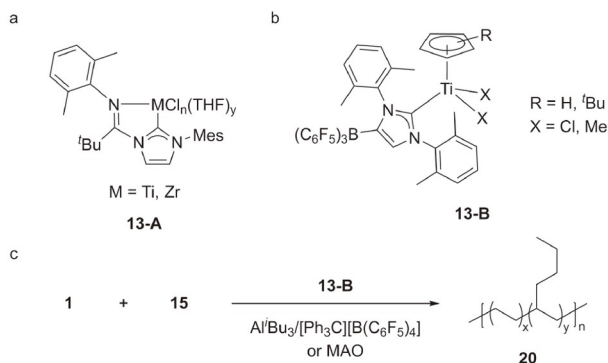


图 13 (a) NHC-亚胺双齿Ti/Zr配合物; (b) WCA-NHC-Ti配合物; (c) WCA-NHC-Ti配合物催化乙烯与1-己烯共聚

Figure 13 (a) NHC-imine bidentate Ti/Zr complexes; (b) WCA-NHC-Ti complexes; (c) copolymerization of ethylene with 1-hexene catalyzed by WCA-NHC-Ti complexes.

$\times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$; 乙烯/1-己烯的共聚物具有最高可达36.2 mol%的1-己烯插入率。WCA-NHC配体通过强给电子效应稳定了Ti中心的阳离子活性物种, 硼酸根部分作为弱配位阴离子维持了活性中心的稳定性和开放性, 有利于烯烃配位与插入。

总体而言, NHC配体的引入为传统的IVB族金属聚合催化剂注入了新的活力。然而, 许多体系仍存在活性不高或产生多活性中心的问题。通过构建NHC与

O、N等原子课题组成的多齿配体, 可以有效地稳定活性金属中心, 抑制失活途径, 从而在不同程度上提升催化活性和稳定性。

5 VB/VIB族金属(V, Cr)卡宾配合物

V和Cr催化剂在烯烃, 尤其是乙烯的齐聚和聚合中扮演着重要角色, 其中Cr系催化剂在工业上常被用于生产高密度聚乙烯和线性 α -烯烃。本节将总结NHC-V和NHC-Cr配合物催化烯烃聚合的研究进展, 尤其是在乙烯选择性齐聚生成 α -烯烃的应用。

吴一弦课题组^[39]报道了一类(NHC)VOC₃配合物(图14a)。Et₃Al₂Cl₃作助催化剂, 该配合物催化乙烯与丙烯所得共聚物具有较窄的分子量分布, 无规度高于传统V体系, NHC配体能有效稳定V活性中心, 使其在高Al/V比下仍保持高活性。之后, 他们^[40]对此催化体系进行进一步研究: M_w 随聚合时间线性增大, 能达到极高的 $1.612 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$; NHC对V中心的稳定能力表现为显著延长催化剂的寿命, 抑制链转移和终止, 实现准活性共聚。2023年, 李化毅课题组^[41]报道了一系列双NHC配体的V配合物(图14b), 用于催化乙烯均聚或乙烯/降冰片烯的共聚。乙烯均聚的催化活性最高可达 $1.01 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 所得聚乙烯具有较高的分子量。在乙烯/降冰片烯的共聚中, 随着催化剂的NHC之间桥连碳数的增加, 聚合产物中的降冰片烯含量增多, 最高可达18.1 mol%, 且乙烯与降冰片烯的交替序列信号明显增强。

NHC最早作为配体被应用于烯烃聚合为Borealis在2000年申请的一项国际专利^[42]。在这项专利中, 以铬为中心金属的咪唑卡宾配合物(图15a)被用于乙烯的聚合。同年, Jolly等^[43]报道了类似的NHC-Cr配合物(图15b), 然而其乙烯聚合催化活性较低, 归因于其在甲苯中的溶解性较差; 产生的聚合物高度支化且分两步熔融, 含有低/高分子量的不同组分, 说明反应中不止一种活性物种。

2003年, McGuinness等^[44]报道了Cr的吡啶双NHC配合物(图16a)催化乙烯齐聚/聚合的研究。Cr中心配合物在取代基为Dipp、助催化剂为MAO时, 室温即可达到 $4.044 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的乙烯齐聚催化活性。产物中 α -烯烃的选择性达到80%~93%, 取代基体积的增大会使更高碳数的产物占比增加, 位阻过大则会

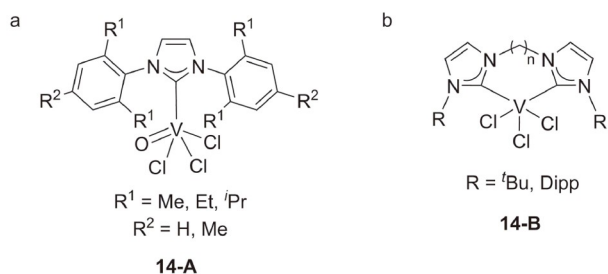


图 14 (a, b) NHC-V配合物

Figure 14 (a, b) NHC-V complexes.

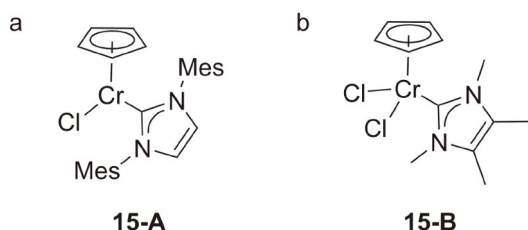


图 15 (a, b) 早期用于乙烯聚合的NHC-Cr配合物

Figure 15 (a, b) Early NHC-Cr complexes used for ethylene polymerization.

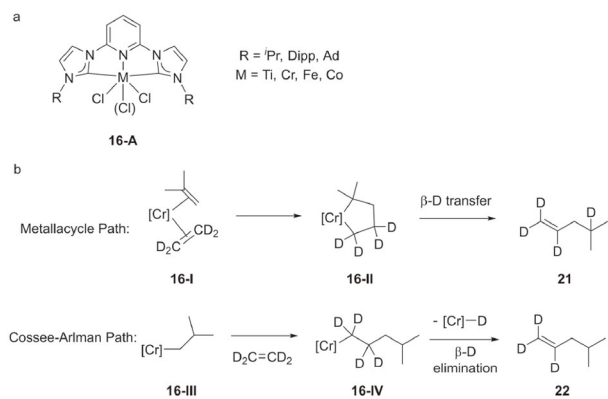


图 16 (a) 吡啶双NHC-Cr配合物; (b) 两种机理下生成不同氘代数产物的过程

Figure 16 (a) Pyridine-bis(NHC)-Cr complexes; (b) processes yielding differently deuterated products via two distinct mechanisms.

抑制催化活性。McGuinness等^[45]还在2004年报道了其他金属中心的双NHC-吡啶配合物催化乙烯齐聚的研究结果: Ti和V为中心的配合物具有较高的催化活性, V配合物活性高达 $1.446 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 且两种金属的配合物都可以催化生成高分子量($M_w > 2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$)线性聚乙烯; 然而Fe和Co为中心的配合物无催化活性, 这可能是因为Fe和Co容易发生烷基-

NHC的还原消除, 生成甲基化的配体, 导致催化剂分解无法催化反应。在后续的机理研究中^[46], McGuinness等^[47]根据吡啶双卡宾Cr配合物催化氘标记的乙烯齐聚时的产物氘代数与催化剂高负载下的支化情况, 认为该催化过程为金属环机理(图16b); 之后, 他们使用同样的催化剂对多种 α -烯烃进行了齐聚研究, 主要得到二聚产物, 从而进一步证明了金属环机理。

2006年Theopold课题组^[48]报道了双齿NHC-Cr配合物(图17a)催化乙烯聚合的研究。此种配合物催化活性不高且产物分子量分布宽, 可能存在多活性中心; Cr(II)配合物无催化活性, 高价态Cr(III)更适合该体系。Lavoie等^[49]于2012年报道了双亚胺-NHC与多种金属的配合物(图17b), X射线衍射结果表明该配体为二齿配位。Fe与Co配合物完全无活性, 只有Cr为中心的配合物可以以中等的催化活性产生线性聚乙烯, 减小配体的供电子能力或增强 π -接受电子能力可以使配合物催化活性增加。

Danopoulos等^[50]报道了茚基修饰的NHC配体与Cr的配合物(图18a)。茚基以 η^5 方式配位, Cr中心呈扭曲四面体结构。Cr(II)配合物会在四氢呋喃(THF)中缓慢氧化二聚, 形成 μ -O桥连的双核Cr(III)配合物。所有Cr(III)配合物在MMAO-3A活化下均表现出中等的聚合活性。Danopoulos等^[51]在2015年还报道了两类含膦的NHC-Cr配合物(图18b, c)。所有配合物在助催化剂为MAO时会催化乙烯齐聚, 常温时产物以1-己烯和1-辛烯为主, 而在助催化剂为AlEtCl₂时主要产物为聚乙烯。

Braunstein课题组^[52]在2019年报道了亚胺-NHC-叔胺三齿配体的Cr/Ni配合物(图19a, b)催化乙烯齐聚的研究。配体可以与Cu和Ag配位得到单核或双核配合物, 再通过转金属化制备Cr/Ni配合物。Cr配合物使用MAO作为助催化剂, 主要催化生成C₄~C₁₀线性 α -烯烃, 选择性可达90%以上, 聚乙烯副产物较少; Ni配合物使用AlEtCl₂作为助催化剂, 活性可达 $1.46 \times 10^4 \text{ g (g Ni)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 主要生成低齐聚数的丁烯和己烯, 活性最高时占比分别为65%与30%。

2024年Buchmeiser课题组^[53]报道了一系列膦基/芳胺基-NHC的Cr配合物(图20a~c)催化乙烯齐聚的研究。这些配合物在MAO活化下表现出中等到高的活性, 产生分布广泛的不同碳数的乙烯齐聚产物与聚乙烯, 高碳齐聚产物(C₁₄₊)占比较高。非常规卡宾CAAC配体被用于Cr催化的乙烯齐聚, 显示出比NHC更高的

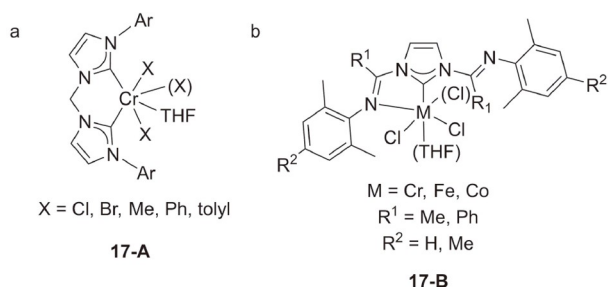


图 17 (a, b) 双齿NHC-Cr配合物与NHC双亚胺配合物
Figure 17 (a, b) Bidentate NHC-Cr complexes and NHC-bis(imine) complexes.

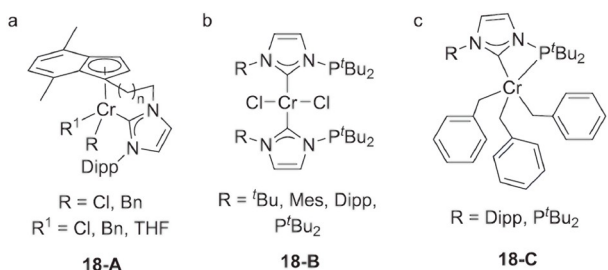


图 18 (a~c) 茚/膦修饰的NHC-Cr配合物
Figure 18 (a~c) Indenyl-/phosphino-modified NHC-Cr complexes.

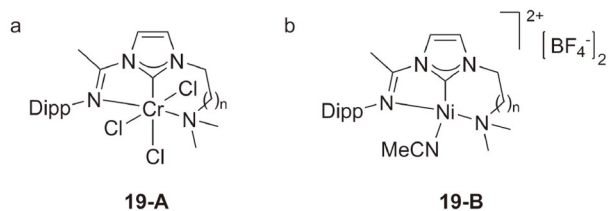


图 19 (a, b) 亚胺-NHC-叔胺配体Cr/Ni配合物
Figure 19 (a, b) Cr/Ni complexes with imine-NHC-amine ligands.

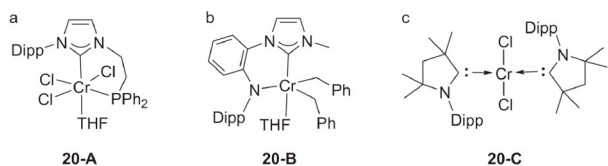


图 20 (a~c) 膦/芳胺-NHC及CAAC的Cr配合物
Figure 20 (a~c) Phosphino/arylamino-NHC and CAAC-Cr complexes.

活性。

NHC配体在前过渡金属尤其是Cr的催化体系中显示出强大的稳定性和调控能力。上文所述McGuinness

等研究的吡啶双NHC三齿Cr配合物在乙烯齐聚中表现出极高的活性和对线性 α -烯烃的优秀选择性。研究表明, NHC上取代基的位阻增大有利于生成更高碳数的烯烃, 但过度增大则会导致活性下降。此外, 助催化剂的种类可以显著改变产物的分布, 实现从齐聚与聚合的切换。

6 第VIII族金属(Ir, Ni, Pd)卡宾配合物

后过渡金属的卡宾配合物在催化烯烃聚合上拥有着巨大的潜力^[54]。以Ni、Pd为主的第VIII族后过渡金属因其较弱的氧亲和性, 在催化烯烃与极性单体共聚方面具有先天优势, 是制备功能化聚烯烃的理想候选。NHC配体强大的给电子能力能够稳定它们的中低价态, 抑制如还原消除等失活路径, 从而显著提高催化剂的活性和寿命。本节将梳理NHC-Ni/Pd配合物催化烯烃聚合的研究, 尤其是催化降冰片烯的聚合以及乙烯和极性单体的共聚。

金国新课题组^[55]在2008年报道了含Cp* (五甲基环戊二烯)配体的NHC-Ir配合物(图21a, b), 这两种配合物催化降冰片烯聚合的活性分别可达 1.70×10^6 和 $3.03 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 他们对聚合的机理提出了猜想, 通过NMR进行分析, 最终确定产物是由吡啶配位的N解离后单体通过配位-插入机理产生的。

Wasserscheid等^[56]报道了双NHC-Ni配合物(图22a)在咪唑氯铝酸盐离子液体中催化丙烯/1-丁烯二聚的研究。在甲苯中使用AlEt₂Cl或MAO作为助催化剂时, 配合物会发生还原消除而失活; 而离子液体中的咪唑阳离子与Ni中心重新生成活性NHC-Ni物种, 表现出高催化活性, 1-丁烯二聚转化频率(turnover frequency, TOF)可达 7020 h^{-1} 。2015年, Braunstein课题组^[57]报道了醚功能化的双NHC-Ni配合物(图22b)。这种配合物通过水配位可实现反式至顺式的异构化(图22c), 催化乙烯齐聚的活性可达 $1.81 \times 10^4 \text{ g (g Ni)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 产物主要为C₄~C₆烯烃, 有较高的二聚选择性。NHC上取代基的空间因素是影响催化剂活性的关键。2020年, Braunstein课题组^[58]进一步报道了以含醚NHC为代表的双位点配体的Ni配合物(图22d, e)在乙烯齐聚中的研究, 含醚O的配体均为单齿配位, 而含胺N的配体则能螯合配位。使用二氯乙基铝作助催化剂, 胺螯合配体催化活性和稳定性显著较高, 而醚配体的氧不参与配位, 无法

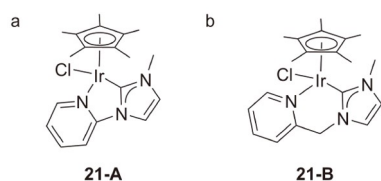


图 21 (a, b) 含Cp*配体的NHC-Ir配合物

Figure 21 (a, b) NHC-Ir complexes containing Cp* ligands.

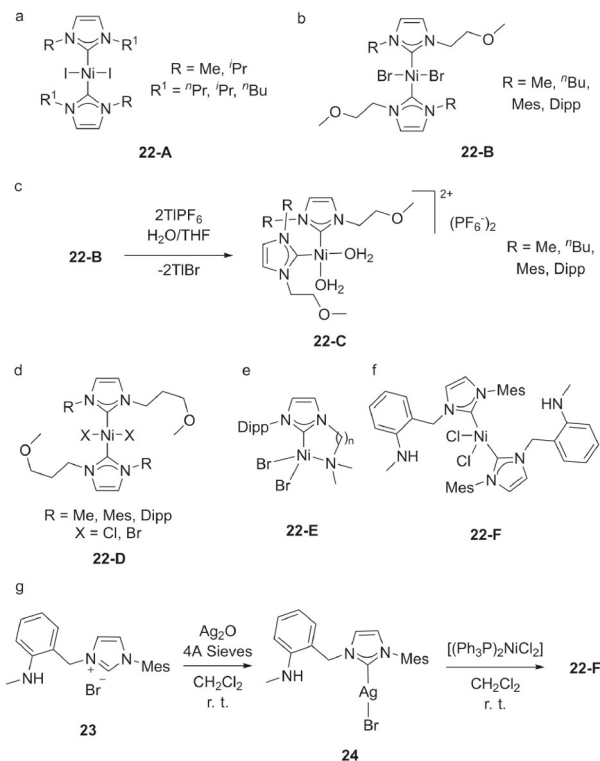


图 22 (a) 双NHC-Ni配合物; (b) 醚功能化双NHC-Ni配合物; (c) 醚功能化双NHC-Ni配合物在H₂O作用下的异构化; (d) 双位点醚功能化NHC-Ni配合物; (e) 双位点叔胺功能化NHC-Ni配合物; (f) 单配位的胺-NHC-Ni配合物; (g) 单配位胺-NHC-Ni配合物的制备

Figure 22 (a) Bis(NHC)-Ni complexes; (b) ether-functionalized bis(NHC)-Ni complexes; (c) isomerization of ether-functionalized bis(NHC)-Ni complexes induced by H₂O; (d) ditopic ether-functionalized NHC-Ni complexes; (e) ditopic tertiary amine-functionalized NHC-Ni complexes; (f) monocoordinated amine-NHC-Ni complex; (g) synthesis of monocoordinated amine-NHC-Ni complex.

稳定活性物种, 活性较低. 相应地, 张道课题组^[59]报道了单配位的胺-NHC双齿配体的Ni配合物(图22f), 这种配合物可由Ag-NHC中间体与Ni盐转金属化制备(图22g). 其催化乙烯聚合时无活性, 可能是因为催化剂分解为Ni(0); 在催化降冰片烯聚合时, 表现出最高

$3.0 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的活性, 机制为加成聚合, 产生高度不溶的聚合物.

2004年金国新课题组^[60]报道了吡啶-NHC双齿配体的Ni配合物(图23a), X射线单晶衍射确认该配合物中有两个配体与Ni呈平面四方配位. 使用MAO作助催化剂时, 该配合物催化降冰片烯进行加成聚合, 具有 $2.6 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的极高活性; 同样的体系也可以催化乙烯聚合, 活性为 $3.3 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 得到分布较宽、具有支链结构的聚乙烯. 两年后, 金国新课题组^[61]还报道了相同配体的Pd配合物(图23b), 此配合物中仅有一个吡啶-NHC配体, 其催化降冰片烯与乙烯聚合的活性较Ni中心配合物更胜一筹, 分别可达 7.7×10^7 与 $6.0 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 吡啶-NHC双齿配体的Ni/Pd配合物也有其他报道: Albrecht等^[62,63]于2012年分别报道了两种吡啶-NHC双齿Pd配合物. 配体具有不同柔性的配合物(图23c)NHC上的大位阻基团使其主要催化乙烯生成齐聚产物, 刚性与位阻更大的配合物对二聚的选择性更高; 不同柔性程度的配合物都可以高选择性催化苯乙烯二聚^[62]. 另一种吡啶-NHC-Pd配合物(图23d)同样被用于研究乙烯齐聚, NHC一侧为大位阻基团可以促进 β -H消除, 利于齐聚; 小位阻基团加速催化剂活化, 但也更倾向还原消除, 不利于链增长^[63].

Waymouth等^[64]报道了一种烯醇-NHC双齿配体的Ni配合物(图24a), 在没有助催化剂时, 这种催化剂通过较快的 β -H消除, 产生低分子量的线性聚乙烯; 同时该配合物也会使丙烯聚合产生无规低分子量产物. 该类配合物较阳离子Ni催化剂链行走倾向更低. 之后, Waymouth等^[65]还报道了另一种烯醇-NHC双齿配体与烯丙基配位的Ni配合物(图24b). 相比于先前的研究, 此配合物在没有助催化剂时无催化活性, 但也具有更长的寿命; 加入ZnEt₂后, 具有硝基的配合物表现出最高 $1.75 \times 10^4 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的活性, 可以催化乙烯聚合产生高度线性的低分子量聚乙烯.

沈琪课题组^[66]在2005年报道了水杨醛亚胺修饰的NHC三齿配体与Ni的配合物(图25a)催化苯乙烯聚合的研究, 配体中苯基上酚的O、亚胺的N与NHC的C三齿配位, Ni中心呈扭曲的平面四方构型. NaBPh₄作助催化剂时, 该配合物表现出良好的苯乙烯聚合催化活性, 得到 M_n 为17600 g mol⁻¹, PDI为1.97的聚合物. 类似的N、O、C三齿配体也有其他报道. 宋海斌课题

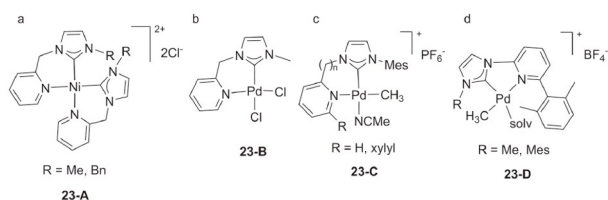


图 23 (a~d) 含吡啶-NHC双齿配体的Ni/Pd配合物

Figure 23 (a~d) Ni/Pd complexes with pyridine-NHC bidentate ligands.

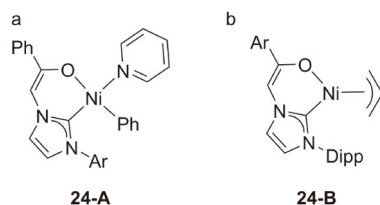


图 24 (a, b) 烯醇-NHC双齿Ni配合物

Figure 24 (a, b) Enol-NHC bidentate Ni complexes.

组^[67]报道了含手性联萘基团的NHC-Ni配合物(图25b), 用于催化降冰片烯聚合. X射线单晶衍射确认Ni与两个配体呈四配位, 配体有空余的未配位的位点. 该配合物的催化活性可达 $6.57 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 生成高热稳定性的聚合物. 2016年, 王佰全课题组^[68]报道了酚氧基-NHC-叔胺/吡啶三齿配位的Pd配合物(图25c, d) 催化降冰片烯聚合的研究. 所有Pd配合物在MAO或 Et_2AlCl 活化下均表现出极高的催化活性, 最高达 $5.999 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 之后, 王佰全课题组^[69]报道了这些配体的Ni配合物(图25c, d)与相应的烯烃聚合催化研究. 当 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为助催化剂时, 配合物在 100°C 高温下仍表现出高达 $3.21 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的降冰片烯聚合活性, 且单体转化率接近100%. 这些配合物还可以催化降冰片烯与1-辛烯的共聚, 活性达 $1.389 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 1-辛烯插入率可达9~17 mol%. 王佰全课题组^[70]还在2021年报道了羟基喹啉并咪唑卡宾(IzQO)三齿配位的Pd配合物(图25e), 配体由先前酚氧基-NHC-叔胺三齿配体基础上进行环化生成(图25f). 使用 Me_2AlCl 作助催化剂, 此种配合物催化降冰片烯聚合表现出极高的活性, 达 $2.74 \times 10^8 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 且在 140°C 仍保持高活性; 在催化降冰片烯与丁基乙烯醚(BVE)和10-十一烯酸甲酯(UA)这类极性单体共聚时, 活性可以达到 $8.61 \times 10^4 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 且取得较好的BVE插入率, 能够调控共聚物的溶解性.

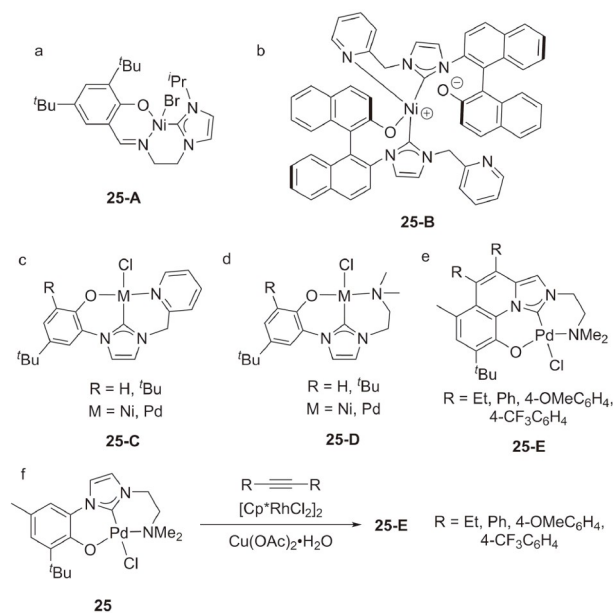


图 25 (a) 水杨醛亚胺修饰NHC-Ni配合物; (b) 含手性联萘的NHC-Ni配合物; (c) 酚氧基-NHC-吡啶三齿配体的Ni/Pd配合物; (d) 酚氧基-NHC-叔胺三齿配体的Ni/Pd配合物; (e) IzQO-Pd配合物; (f) 由酚氧基-NHC-叔胺三齿Pd配合物制备IzQO-Pd配合物

Figure 25 (a) Salicylaldimine-functionalized NHC-Ni complex; (b) NHC-Ni complex containing chiral binaphthyl group; (c) Ni/Pd complexes with phenoxy-NHC-pyridine tridentate ligands; (d) Ni/Pd complexes with phenoxy-NHC-amine tridentate ligands; (e) IzQO-Pd complexes; (f) preparation of IzQO-Pd complexes from phenoxy-NHC-amine tridentate Pd complexes.

沈琪课题组^[71]在2005年还报道了NHC和茝配位的Ni配合物(图26a), 并用于乙烯二聚的催化研究. 配合物由双茝夹心Ni配合物与咪唑盐发生复分解一步高效制得(图26c). 使用MMAO作助催化剂, 最高可达到 $1.51 \times 10^4 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的乙烯二聚活性; 产物高选择性得到1-丁烯, 这说明催化中 β -H消除速度快于链增长. 2006年, Pietrzykowski等^[72]报道了类似的NHC-Ni茂配合物(图26b)催化苯乙烯聚合的研究. MAO为助催化剂, 最高转化数(turnover number, TON)达4450, 生成无规聚苯乙烯. 他们推测机理为阳离子聚合(图26d), 催化活性的高低会受到阳离子中心稳定性好坏的影响.

2006年, Cámpora等^[73]报道了NHC与烯丙基配位的Ni配合物(图27a)及其催化1,3-丁二烯/苯乙烯聚合的研究, 产物分别为高顺式聚丁二烯和无规聚苯乙烯. 他们推测活性物种可能是单配位阳离子 $[\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})(\text{NHC})]^+$,

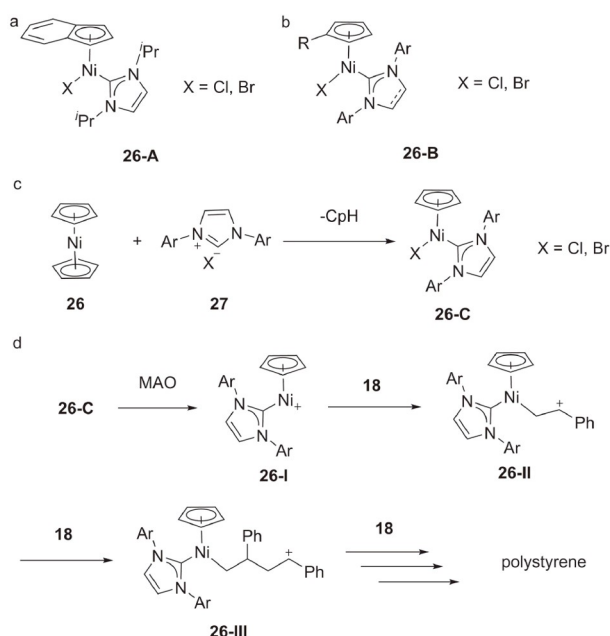


图 26 (a) 茚配位的NHC-Ni配合物; (b) 茂配位的NHC-Ni配合物; (c) 含茂及衍生结构NHC-Ni配合物的合成; (d) 茂配位的NHC-Ni配合物催化苯乙烯阳离子聚合的过程

Figure 26 (a) Indenyl-ligated NHC-Ni complexes; (b) cyclopentadienyl-ligated NHC-Ni complexes; (c) synthesis of cyclopentadienyl and derived NHC-Ni complexes; (d) cationic polymerization of styrene catalyzed by cyclopentadienyl-ligated NHC-Ni complexes.

由易解离配体离去形成; 大位阻NHC更有利于形成稳定活性中心, 促进高分子量聚合物生成. 2007年, Chung课题组^[74]报道了类似的Pd配合物(图27b)催化酯功能化降冰片烯加聚的研究. 当配合物的抗衡阴离子为 SbF_6^- 、溶剂为氯苯、温度为 50°C 时活性最高; SbF_6^- 不易配位, 有利于活性中心稳定; 氯苯极性适中, 有利于单体接近和链增长. 含烯丙基类似结构的NHC-Ni/Pd配合物亦有其他报道. 2008年Lee课题组^[75]报道了 η^3 配位的苄基与NHC的Ni配合物(图27c)催化降冰片烯聚合的研究. 该配合物无需外加活化剂即有高催化活性, X为 CF_3SO_3^- 时活性最高, 且在 130°C 下仍稳定, 此时活性为 $3.3 \times 10^5 \text{ g}(\text{mol cat.})^{-1} \text{ h}^{-1}$. 2009年, Chung等^[76]还报道了一类空气稳定的取代烯丙基 η^3 -配位的NHC-Pd配合物(图27d). 此配合物对酯功能化降冰片烯聚合的催化活性随烯丙基取代基体积增大而提高, 最高达 $1.228 \times 10^5 \text{ g}(\text{mol cat.})^{-1} \text{ h}^{-1}$; 所得聚合物具有良好的溶解性、高热稳定性和较低的玻璃化转变温度. 陈昶乐课题组^[77]报道了一种含有萘醌结构的NHC配体的烯丙基Pd配合物(图27e), 可实现在中性态和还

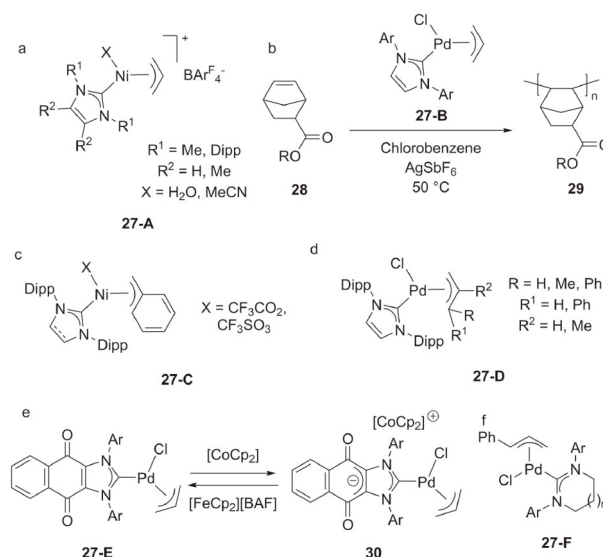


图 27 (a) NHC与烯丙基配位的Ni配合物; (b) NHC与烯丙基配位的Pd配合物催化含酯降冰片烯加聚; (c) 含 η^3 配位苄基的NHC-Ni配合物; (d) 含 η^3 配位烯丙基的NHC-Pd配合物; (e) 含萘醌-NHC的烯丙基Pd配合物及其可逆氧化还原转换; (f) 六/七元环NHC的烯丙基Pd配合物

Figure 27 (a) NHC and allyl ligated Ni complexes; (b) addition polymerization of ester-containing norbornene catalyzed by NHC and allyl ligated Pd complex; (c) NHC-Ni complexes with η^3 -benzyl coordination; (d) NHC-Pd complexes with η^3 -allyl coordination; (e) naphthoquinone-NHC allyl Pd complexes and reversible redox interconversion; (f) allyl Pd complexes with six-/seven-membered NHCs.

原态之间的可逆氧化还原转换. 中性态对降冰片烯等烯烃聚合具有中等到较高的活性(最高TOF $>1000 \text{ h}^{-1}$), 而高电子密度的还原态配合物几乎无活性. 2020年, Bermeshev课题组^[78]报道了含苯基取代的烯丙基配体的六/七元环NHC-Pd配合物(图27f). 该配合物催化降冰片烯衍生物聚合的活性可达到极高的 $1.4 \times 10^8 \text{ g}(\text{mol cat.})^{-1} \text{ h}^{-1}$; 仅环内双键参与聚合, 环外双键保留, 可用于后续官能化; 聚合可以在空气中、使用极低催化剂负载的湿溶剂进行. 2021年, Bermeshev课题组^[79]还进一步报道了相应五元环NHC配合物催化含极性基团的降冰片烯聚合的研究. NHC的取代基位阻显著影响催化活性; AgSbF_6 和 AgBF_4 作为助催化剂产率更高; 所得产物为高分子量(M_n 最高达 $1.8 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$)、可成膜的聚合物, 且含手性取代基的聚合物显示出圆二色性, 具有手性识别潜力.

闫卫东课题组^[80]于2008年报道了邻羟基苯基取代NHC双齿配体的Ni配合物(图28a)催化降冰片烯加聚的研究. 两个配体呈顺式配位, 催化活性最高

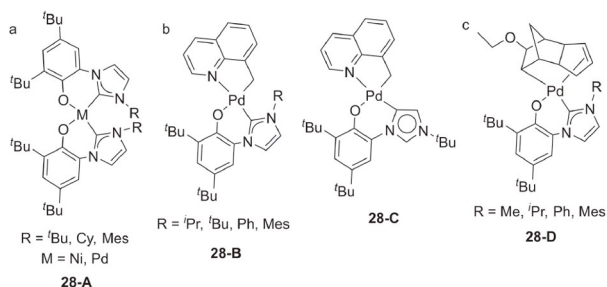


图 28 (a~c) 邻羟基苯基NHC双齿Ni/Pd配合物

Figure 28 (a~c) *o*-Hydroxyaryl NHC bidentate Ni/Pd complexes.

$1.45 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 2011年, 王佰全课题组^[81]进一步扩展了该配合物的取代基, 位阻对活性有一定影响, 降冰片烯聚合活性达 $8.87 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 所得聚合物不溶于常见有机溶剂, 热稳定性高. 王佰全课题组^[82]还报道了相同配体的Pd配合物(图28a), *N*-取代基的空间位阻可调控配合物的*cis/trans*构型和配位模式. 这类配合物在MAO作为助催化剂时催化降冰片烯聚合的活性可达 $2.396 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 配体取代基与构型的变化对活性影响较小, 催化稳定性和热稳定性较好. 2014年, 王佰全课题组^[83,84]还分别报道了两类含邻羟基苯基取代NHC双齿配体的Pd配合物催化降冰片烯聚合的工作. 含喹啉配体的配合物(图28b)的活性最高可达 $4.95 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 与先前工作相同, NHC上取代基的位阻可调控NHC正常或异常的配位模式^[83]. 含 σ, π -双配位环烯基的Pd配合物(图28c)在MAO作助催化剂时, 催化活性最高达 $4.903 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 即使是酚氧不配位的配合物也表现出高活性, 说明在其中NHC配体的双齿配位并非关键^[84].

王佰全课题组报道了一系列磺酸-NHC双齿配体Pd配合物催化降冰片烯聚合的研究. 含喹啉配体(图29a)与苄胺配体(图29b)的配合物催化活性分别可达 5.842×10^7 和 $2.965 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 前者活性更高, 而后者热稳定性更好^[85]. 含吡啶配体的配合物(图29c)在MAO作助催化剂时活性能达到极高的 $1.0134 \times 10^8 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$; 使用 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 作助催化剂活性略低, 为 $4.235 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 但助催化剂用量远少于MAO. *N*-取代基的位阻效应对催化活性影响不大, 电子效应占主导^[86]. 2019年王佰全课题组^[87]报道了刚性磺酸-NHC-Pd配合物(图29d), 其具有较好的热稳定性, 可以耐受 100°C 的温度, 同时也可达到 $6.0 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的降冰片烯聚合催化

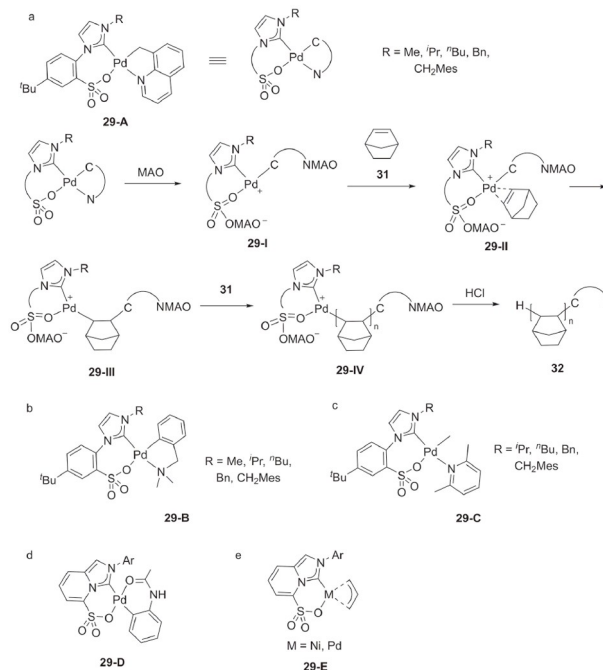


图 29 (a) 含喹啉的磺酸-NHC-Pd配合物及其催化降冰片烯聚合的机理; (b) 含苄胺的磺酸-NHC-Pd配合物; (c) 含吡啶的磺酸-NHC-Pd配合物; (d) 刚性磺酸-NHC-Pd配合物; (e) 烯丙基配位的刚性磺酸-NHC-Pd/Ni配合物

Figure 29 (a) Sulfonate-NHC-Pd complexes with quinoline ligands and mechanism in norbornene polymerization; (b) sulfonate-NHC-Pd complexes with benzylamine ligands; (c) sulfonate-NHC-Pd complexes with pyridine ligands; (d) rigid sulfonate-NHC-Pd complexes; (e) allyl-ligated rigid sulfonate-NHC-Pd/Ni complexes.

活性, 催化活性受配体结构、螯合环大小、取代基效应影响. 之后, 他们^[88]还报道了烯丙基配位的刚性磺酸-NHC-Pd/Ni配合物(图29e), Ni配合物/MAO体系催化降冰片烯聚合活性最高, 为 $4.97 \times 10^7 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 空间位阻越小, 越利于单体配位与插入, 从而活性越高. 催化降冰片烯与极性单体共聚时, Pd配合物所得共聚物中极性单体含量较高, 可达 51.7 mol%.

Nozaki课题组^[89]报道了羟基喹啉并咪唑卡宾(IzQO)与Pd的配合物催化简单烯烃与其他功能化烯烃共聚的一系列研究(图30a). 该配合物催化简单烯烃聚合具有较高的活性, 如乙烯最高可达 $1.31 \times 10^6 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 该配合物还实现了乙烯与1,1-二取代极性烯烃^[90]、 CO_2 /丁二烯衍生的内酯 α -亚乙基- δ -乙基- δ -戊内酯(EVP)^[91]以及与非烯极性单体^[89]的共聚, 也实现了丙烯与极性降冰片烯等单体的共聚^[92]. 通过EVP将 CO_2 引入聚乙烯主链, 避免了直接共

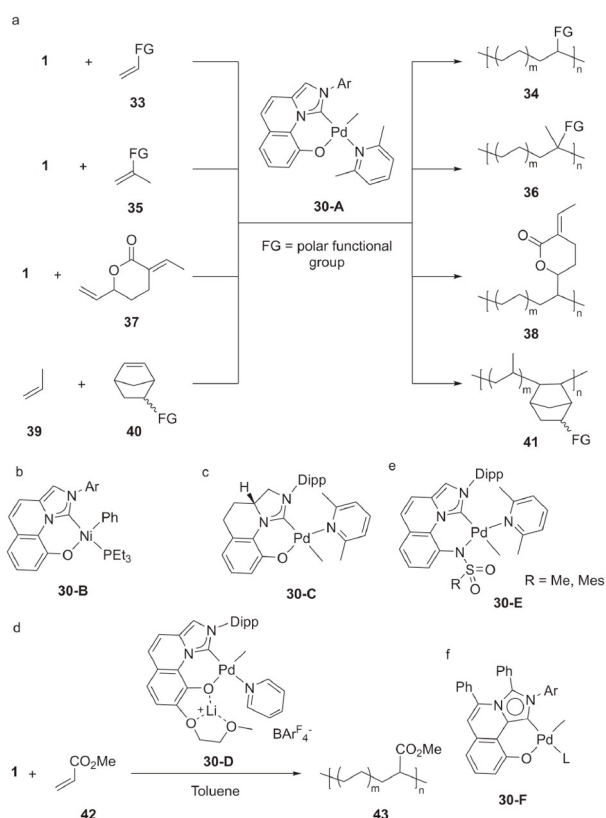


图 30 (a) IzQO-Pd配合物催化简单烯烃与其他功能化烯烃共聚; (b) IzQO-Ni配合物; (c) 氢化的IzQO-Pd的配合物; (d) 含甲氧乙基醚侧链的IzQO-Pd配合物与Li盐作用催化乙烯与丙烯酸甲酯共聚; (e) 磺酰胺-喹啉并咪唑卡宾-Pd配合物; (f) aImPy-Pd配合物

Figure 30 (a) Copolymerization of simple olefins with functionalized olefins catalyzed by IzQO-Pd complexes; (b) IzQO-Ni complexes; (c) hydrogenated IzQO-Pd complex; (d) copolymerization of ethylene with methyl acrylate catalyzed by IzQO-Pd complex containing methoxyethyl ether side chain in the presence of Li salts; (e) sulfonamido-quinolinimidazole NHC-Pd complexes; (f) aImPy-Pd complexes.

聚CO₂的热力学障碍, 后续也可通过Michael加成、胺解等反应对聚乙烯主链进一步功能化. Nozaki等^[93]还在2016年报道了IzQO-Ni配合物(图30b)催化乙烯聚合以及极性单体共聚的研究, 无需添加助催化剂即可达到 $7.20 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的活性, 得到线性聚乙烯. 此催化剂可以为替代贵金属Pd催化剂提供更多可能性. 之后Nozaki等^[94]报道了氢化的IzQO与Pd的配合物(图30c), 并研究了其催化乙烯聚合的性能. 氢化后的配体卡宾的 σ -给电子能力更强, 但催化活性和稳定性均不如传统体系, 所得聚乙烯的分子量也更低, 支化度更高. 2021年, Nozaki等^[95]报道了带有甲氧乙基

醚侧链的IzQO-Pd配合物(图30d)催化乙烯与丙烯酸甲酯共聚的性能, 并探究了盐添加剂对聚合活性和产物性能的影响. 四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸锂(LiBAR^F₄)的添加可同时提高聚合活性和丙烯酸甲酯的插入率, Li⁺因其小尺寸和高正电性, 是研究中唯一有效的阳离子. Nozaki等^[96]在2019年还报道了IzQO中酚氧基变化为磺酰胺后的Pd配合物(图30e)催化乙烯齐聚以及丙烯酸甲酯共低聚的研究. 此配合物催化活性低于经典IzQO催化剂, 且丙烯酸甲酯插入方式以链端为主, 链转移较快, 共聚能力有限. Hong等^[97]报道了卡宾非常规配位的IzQO类似配体aImPy与Pd的配合物(图30f)在乙烯/丙烯聚合和与极性单体共聚中的应用. aImPy配体具有强 σ -给电子性和刚性三环骨架, 能有效抑制 β -H消除; 共聚物具有达3.0 mol%的极性单体插入率和高分子量.

2007年, 沈琪课题组^[98]报道了茛菪基功能化的NHC-Ni配合物(图31a). 该配合物通过螯合效应增强金属中心的稳定性, 在NaBPh₄存在下, 该配合物能高效催化苯乙烯聚合, 表现出优于非螯合类似物的催化性能. 伍青课题组^[99]于2013年报道了亚胺取代NHC的Pd配合物(图31b)在降冰片烯聚合中的催化性能, 包括中性的二氯/甲基Pd配合物和阳离子Pd配合物. 大位阻取代基的引入有效抑制了甲基Pd配合物的还原消除分解; 阳离子Pd配合物无需助催化剂即可高效催化, 且具有高热稳定性. Nozaki等^[100]报道了氧化膦取代的NHC-Pd配合物(图31c)在乙烯聚合和乙烯/极性单体共聚中的催化性能. 其乙烯聚合活性最高可达 $1.52 \times 10^5 \text{ g (mol cat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 在30 °C下可稳定运行10 h, TON达10000; 该配合物在乙烯/烯丙基氯共聚中的表现优于已知体系.

柯卓锋课题组^[101]于2024年报道了针对Ni配合物在乙烯聚合中作用的DFT计算研究, 特别关注了配体对聚乙烯线性度和分子量的影响. 他们研究对比了含烯醇取代NHC-Ni配合物(24-A)和IzQO-Ni配合物(30-A)在内的多种Ni配合物, 得出结论: NHC配体能有效促进乙烯插入、抑制分支形成, 有利于合成线性聚乙烯; NHC催化剂易发生链转移和失活, 导致分子量偏低; 刚性骨架可提高催化剂稳定性, 但也会增加反应能垒. 因此可以通过选择强 σ -给电子配体、引入适度刚性骨架、增大NHC取代基位阻等方式进行配合物的设计.

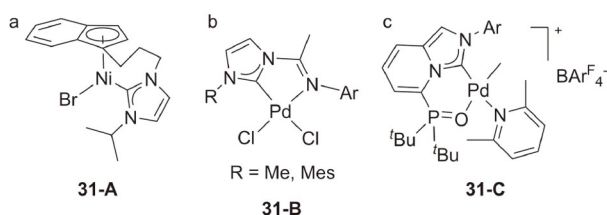


图 31 (a) 茚基功能化的NHC-Ni配合物; (b) 亚胺-NHC-Pd配合物; (c) 氧化膦-NHC-Pd配合物

Figure 31 (a) Indenyl-functionalized NHC-Ni complex; (b) imine-NHC-Pd complexes; (c) phosphine oxide-NHC-Pd complexes.

NHC与第VIII族金属的配合物,特别是Ni和Pd的体系,是当前功能化聚烯烃合成领域最前沿、最富成果的研究方向。王佰全、Nozaki等课题组的代表性工作通过多齿NHC配体的设计,构建出兼具超高活性、优异热稳定性和独特共聚能力的催化剂。如何进一步提高极性单体的插入率并精确控制其序列分布,也是未来研究面临的核心挑战与机遇。

7 IB族金属(Cu, Ag, Au)卡宾配合物

Takeuchi等^[102]于2023年报道了Ag、Cu、Au等金属的NHC配合物(图32a)在乙烯聚合中的应用。NHC-Ag/MMAO体系可以催化乙烯聚合,所得产物为超高分子量线性聚乙烯,具有高熔点和线性结构。然而,实际活性物种是NHC-Al配合物(图32b),Ag配合物仅为配体源,他们通过NMR研究证实了配体转移的过程。

IB族金属(Cu, Ag, Au)的NHC配合物本身在烯烃聚合中通常不具备显著的催化活性,并非直接的催化剂,研究相对较少。其作用往往是通过转金属化合成NHC配体与其他金属的配合物。尽管直接应用有限,IB族金属NHC配合物作为便捷的配体源,在复杂催化剂的制备中仍具有实用价值。

8 总结与展望

氮杂环卡宾-过渡金属配合物在过去二十余年的

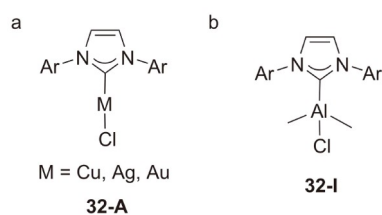


图 32 (a) NHC-IB族金属配合物; (b) NHC-Al活性物种

Figure 32 (a) NHC-group IB metal complexes; (b) NHC-Al active species.

烯烃聚合研究中取得了令人瞩目的进展,展现出超越传统催化剂的独特优势和应用潜力。本文梳理了各类NHC-过渡金属配合物,揭示了其通过配体设计实现对催化性能与聚合物结构精准调控的强大能力。NHC配体凭借其强大的 σ 给电子能力和取代基的灵活可调性,能够有效稳定金属活性中心并精细调节金属中心的电子与空间环境,显著提升催化剂的活性、热稳定性,延长催化剂的寿命;还可以控制链增长、链转移、 β -H消除等基元反应的速率,实现可控聚合,为合成特定分子量及分布的聚合物提供可能,如精确控制单体的插入方式与分布实现立构规整聚合物的合成。在选择性控制与功能化方面,通过调整NHC取代基的空间位阻,可以实现选择性的高效控制。尤其是一些催化体系能够克服传统体系易中毒的难题,提升共聚单体的插入率,实现烯烃与极性单体的高效共聚,并成功制备出一系列具有优异表面性能、相容性和功能性的新型聚烯烃材料。

然而,许多体系的详细催化循环机制仍需进一步研究与阐明,特别是对活性物种的真实结构和失活途径的理解。未来还可以建立更完善的构效关系定量模型,指导合成需要的配体。此外,许多高性能催化剂基于Pd等贵金属,成本高昂。开发基于廉价金属的具有同等竞争力的NHC催化剂,是推动其工业应用的关键。未来,随着NHC配体设计策略的创新以及对催化机理的深刻理解,氮杂环卡宾-过渡金属配合物有望有力推动聚烯烃工业向高端化、功能化和绿色化转型升级,在更多维度上展现其价值。

参考文献

- 1 Soga K. *Prog Polym Sci*, 1997, 22: 1503–1546
- 2 Arduengo III AJ, Harlow RL, Kline M. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 361–363

- 3 Cardin DJ, Cetinkaya B, Lappert MF. *Chem Rev*, 1972, 72: 545–574
- 4 Kantchev E, O'Brien C, Organ M. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2768–2813
- 5 Fortman GC, Nolan SP. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5151–5169
- 6 Bielawski CW, Grubbs RH. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 1–29
- 7 Vougioukalakis GC, Grubbs RH. *Chem Rev*, 2010, 110: 1746–1787
- 8 Arlman E. *J Catal*, 1964, 3: 99–104
- 9 McGuinness DS. *Chem Rev*, 2011, 111: 2321–2341
- 10 Liu L, Liu Z, Cheng R, He X, Liu B. *Organometallics*, 2021, 40: 1682–1691
- 11 Briggs JR. *J Chem Soc Chem Commun*, 1989, 11: 674
- 12 Wang B, Wang D, Cui D, Gao W, Tang T, Chen X, Jing X. *Organometallics*, 2007, 26: 3167–3172
- 13 Wang B, Cui D, Lv K. *Macromolecules*, 2008, 41: 1983–1988
- 14 Yao C, Wu C, Wang B, Cui D. *Organometallics*, 2013, 32: 2204–2209
- 15 Li S, Wang M, Cui D. *Polym Chem*, 2018, 9: 4757–4763
- 16 Li S, Liu D, Wang Z, Cui D. *ACS Catal*, 2018, 8: 6086–6093
- 17 Zhang K, Dou Y, Jiang Y, Zhang Z, Li S, Cui D. *Macromolecules*, 2021, 54: 9445–9451
- 18 Lv K, Cui D. *Organometallics*, 2008, 27: 5438–5440
- 19 Lv K, Cui D. *Organometallics*, 2010, 29: 2987–2993
- 20 Yao C, Liu D, Li P, Wu C, Li S, Liu B, Cui D. *Organometallics*, 2014, 33: 684–691
- 21 Yao C, Xie H, Cui D. *RSC Adv*, 2015, 5: 93507–93512
- 22 Pan Y, Xu T, Ge YS, Lu XB. *Organometallics*, 2011, 30: 5687–5694
- 23 Liu ZX, Xu TQ. *Polym Chem*, 2022, 13: 2477–2483
- 24 Song C, Chen J, Fu Z, Yan L, Gao F, Cao Q, Li H, Yan X, Chen S, Zhang S, Li X. *Macromolecules*, 2021, 54: 10838–10849
- 25 Pan Y, Zhao A, Li Y, Li W, So YM, Yan X, He G. *Dalton Trans*, 2018, 47: 13815–13823
- 26 Niehues M, Kehr G, Erker G, Wibbeling B, Fröhlich R, Blacque O, Berke H. *J Organomet Chem*, 2002, 663: 192–203
- 27 Aihara H, Matsuo T, Kawaguchi H. *Chem Commun*, 2003, 17: 2204
- 28 Zhang D, Liu N. *Organometallics*, 2009, 28: 499–505
- 29 Dagorne S, Bellemin-Lapponnaz S, Romain C. *Organometallics*, 2013, 32: 2736–2743
- 30 Despagnet-Ayoub E, Takase MK, Henling LM, Labinger JA, Bercaw JE. *Organometallics*, 2015, 34: 4707–4716
- 31 Spencer LP, Fryzuk MD. *J Organomet Chem*, 2005, 690: 5788–5803
- 32 Bocchino C, Napoli M, Costabile C, Longo P. *J Polym Sci Polym Chem*, 2011, 49: 862–870
- 33 Costabile C, Bocchino C, Napoli M, Longo P. *J Polym Sci Polym Chem*, 2012, 50: 3728–3735
- 34 El-Batta A, Waltman AW, Grubbs RH. *J Organomet Chem*, 2011, 696: 2477–2481
- 35 Miyake GM, Akhtar MN, Fazal A, Jaseer EA, Daeflner CS, Grubbs RH. *J Organomet Chem*, 2013, 728: 1–5
- 36 van der Ende M, Hauser PM, Lienert C, Wang D, Frey W, Buchmeiser MR. *ChemCatChem*, 2019, 11: 744–752
- 37 Larocque TG, Badaj AC, Dastgir S, Lavoie GG. *Dalton Trans*, 2011, 40: 12705–12712
- 38 Nomura K, Nagai G, Nasr A, Tsutsumi K, Kawamoto Y, Koide K, Tamm M. *Organometallics*, 2019, 38: 3233–3244
- 39 Zhang S, Zhang WC, Shang DD, Zhang ZQ, Wu YX. *Dalton Trans*, 2015, 44: 15264–15270
- 40 Zhang S, Zhang WC, Shang DD, Wu YX. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2019, 57: 553–561
- 41 Gao J, Luo Z, Wang Z, Song H, Li Q, Li H, Hu Y. *Appl Catal A-Gen*, 2023, 661: 119263

- 42 Jens KJ, Tilset M, Voges MH, Blom R, Froseth M. Catalyst for the Polymerisation of Olefins. WO Patent, WO0001739A1, 2000-01-13
- 43 Döhre A, Göhre J, Jolly PW, Kryger B, Rust J, Verhovnik GPJ. *Organometallics*, 2000, 19: 388–402
- 44 McGuinness DS, Gibson VC, Wass DF, Steed JW. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 12716–12717
- 45 McGuinness DS, Gibson VC, Steed JW. *Organometallics*, 2004, 23: 6288–6292
- 46 McGuinness DS, Suttill JA, Gardiner MG, Davies NW. *Organometallics*, 2008, 27: 4238–4247
- 47 McGuinness DS. *Organometallics*, 2009, 28: 244–248
- 48 Kreisel KA, Yap GPA, Theopold KH. *Organometallics*, 2006, 25: 4670–4679
- 49 Al Thagfi J, Lavoie GG. *Organometallics*, 2012, 31: 2463–2469
- 50 Conde-Guadano S, Danopoulos AA, Pattacini R, Hanton M, Tooze RP. *Organometallics*, 2012, 31: 1643–1652
- 51 Ai P, Danopoulos AA, Braunstein P. *Organometallics*, 2015, 34: 4109–4116
- 52 Ren X, Wesolek M, Braunstein P. *Dalton Trans*, 2019, 48: 12895–12909
- 53 Bhattacharya S, Atwi B, Kundu K, Frey W, Buchmeiser MR. *Organometallics*, 2024, 44: 315–324
- 54 McGuinness D. *Dalton Trans*, 2009, 35: 6915–6923
- 55 Xiao XQ, Jin GX. *J Organomet Chem*, 2008, 693: 3363–3368
- 56 McGuinness DS, Mueller W, Wasserscheid P, Cavell KJ, Skelton BW, White AH, Englert U. *Organometallics*, 2002, 21: 175–181
- 57 Hameury S, de Frémont P, Breuil PAR, Olivier-Bourbigou H, Braunstein P. *Organometallics*, 2015, 34: 2183–2201
- 58 Ren X, Wesolek M, Bailly C, Karmazin L, Braunstein P. *Eur J Inorg Chem*, 2020, 2020: 1073–1087
- 59 Zhang D, Zhou S, Li Z, Wang Q, Weng L. *Dalton Trans*, 2013, 42: 12020–12030
- 60 Wang X, Liu S, Jin GX. *Organometallics*, 2004, 23: 6002–6007
- 61 Wang X, Liu S, Weng LH, Jin GX. *Organometallics*, 2006, 25: 3565–3569
- 62 Khlebnikov V, Meduri A, Mueller-Bunz H, Montini T, Fornasiero P, Zangrando E, Milani B, Albrecht M. *Organometallics*, 2012, 31: 976–986
- 63 Khlebnikov V, Meduri A, Mueller-Bunz H, Milani B, Albrecht M. *New J Chem*, 2012, 36: 1552–1555
- 64 Ketz BE, Ottenwaelder XG, Waymouth RM. *Chem Commun*, 2005, 45: 5693–5695
- 65 Benson S, Payne B, Waymouth RM. *J Polym Sci Polym Chem*, 2007, 45: 3637–3647
- 66 Li W, Sun H, Chen M, Wang Z, Hu D, Shen Q, Zhang Y. *Organometallics*, 2005, 24: 5925–5928
- 67 Song H, Fan D, Liu Y, Hou G, Zi G. *J Organomet Chem*, 2013, 729: 40–45
- 68 Yang D, Tang Y, Song H, Wang B. *Organometallics*, 2016, 35: 1392–1398
- 69 Yang D, Dong J, Wang B. *Dalton Trans*, 2018, 47: 180–189
- 70 Dong J, Wang B. *Polym Chem*, 2021, 12: 4736–4747
- 71 Sun HM, Shao Q, Hu DM, Li WF, Shen Q, Zhang Y. *Organometallics*, 2005, 24: 331–334
- 72 Buchowicz W, Koziol A, Jerzykiewicz LB, Lis T, Pasynkiewicz S, Pęcherzewska A, Pietrzykowski A. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, 257: 118–123
- 73 Cámpora J, Ortiz de la Tabla L, Palma P, Álvarez E, Lahoz F, Mereiter K. *Organometallics*, 2006, 25: 3314–3316
- 74 Jung IG, Seo J, Chung YK, Shin DM, Chun SH, Son SU. *J Polym Sci Polym Chem*, 2007, 45: 3042–3052
- 75 Sujith S, Noh EK, Lee BY, Han JW. *J Organomet Chem*, 2008, 693: 2171–2176
- 76 Jung IG, Lee YT, Choi SY, Choi DS, Kang YK, Chung YK. *J Organomet Chem*, 2009, 694: 297–303
- 77 Zou W, Pang W, Chen C. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 795–800
- 78 Bermesheva EV, Wozniak AI, Andreyanov FA, Karpov GO, Nechaev MS, Asachenko AF, Topchiiy MA, Melnikova EK, Nelyubina YV, Gribanov PS, Bermeshev MV. *ACS Catal*, 2020, 10: 1663–1678

- 79 Bermesheva EV, Nazarov IV, Kataranova KD, Khrychikova AP, Zarezin DP, Melnikova EK, Asachenko AF, Topchiy MA, Rzhevskiy SA, Bermeshev MV. *Polym Chem*, 2021, 12: 6355–6362
- 80 Li LH, Feng Y, Yan WD, Ren HP, Wang BQ. *Acta Polymica Sin*, 2008, 6: 581–586
- 81 Kong Y, Cheng M, Ren H, Xu S, Song H, Yang M, Liu B, Wang B. *Organometallics*, 2011, 30: 1677–1681
- 82 Kong Y, Ren H, Xu S, Song H, Liu B, Wang B. *Organometallics*, 2009, 28: 5934–5940
- 83 Dang L, Guo J, Song H, Liu B, Wang B. *Dalton Trans*, 2014, 43: 17177–17183
- 84 Dang L, Song H, Wang B. *Organometallics*, 2014, 33: 6812–6818
- 85 Li M, Song H, Wang B. *Organometallics*, 2015, 34: 1969–1977
- 86 Li M, Song H, Wang B. *J Organomet Chem*, 2016, 804: 118–122
- 87 Dong J, Li M, Wang B. *Organometallics*, 2019, 38: 3786–3795
- 88 Dong J, Yang D, Wang B. *Eur J Inorg Chem*, 2021, 2021: 4661–4668
- 89 Nakano R, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10934–10937
- 90 Yasuda H, Nakano R, Ito S, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1876–1883
- 91 Tang S, Zhao Y, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 17953–17957
- 92 Tsuge K, Lau K, Hirooka Y, Iwasaki T, Yokomizo K, Nozaki K. *Polymer*, 2023, 281: 126116
- 93 Tao WJ, Nakano R, Ito S, Nozaki K. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2835–2839
- 94 Akita S, Nakano R, Ito S, Nozaki K. *Organometallics*, 2018, 37: 2286–2296
- 95 Akita S, Nozaki K. *Polym J*, 2021, 53: 1057–1060
- 96 Tao W, Wang X, Ito S, Nozaki K. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2019, 57: 474–477
- 97 Park DA, Byun S, Ryu JY, Lee J, Lee J, Hong S. *ACS Catal*, 2020, 10: 5443–5453
- 98 Sun HM, Hu DM, Wang YS, Shen Q, Zhang Y. *J Organomet Chem*, 2007, 692: 903–907
- 99 Deng J, Gao H, Zhu F, Wu Q. *Organometallics*, 2013, 32: 4507–4515
- 100 Tao W, Akita S, Nakano R, Ito S, Hoshimoto Y, Ogoshi S, Nozaki K. *Chem Commun*, 2017, 53: 2630–2633
- 101 Ye Z, Jiang J, Zhao C, Ke Z. *Macromolecules*, 2024, 57: 11461–11475
- 102 Kimura N, Takeuchi D, Ogura S, Takazawa A, Kakiage M, Yamanobe T, Uehara H. *Desed Monomers Polym*, 2023, 26: 182–189

Advances in NHC-transition-metal complex-catalyzed olefin polymerization

Yang Zhang^{1,2}, Jialei Gao^{1,2}, Zhi Luo³, Zhong-Hua Gao^{1,2*}, Huayi Li^{1*}, Song Ye^{1,2*}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102627, China

*Corresponding authors (email: gaozh@iccas.ac.cn; lihuayi@iccas.ac.cn; songye@iccas.ac.cn)

Abstract: Polyolefins are synthetic polymers with massive global production and extensive applications. Developing high-performance, highly selective catalytic systems capable of precise control over polymer structures has long been a key research focus in this field. As a class of ligands with strong σ -donating ability and structural tunability, N-heterocyclic carbenes (NHCs) have demonstrated significant potential in transition-metal-catalyzed olefin polymerization. This review summarized the research progress of NHC-transition-metal complexes in catalytic olefin polymerization, categorized according to the metal groups in the periodic table and ligand structural types. In this review, the molecular structures of NHC-transition-metal complexes, their catalytic performance, and structure-activity relationships between ligand design and catalytic behavior were discussed, and a summary and outlook on future developments were also presented.

Keywords: N-heterocyclic carbene, transition-metal complex, catalysis, olefin polymerization, polyolefin

doi: [10.1360/SSC-2026-0035](https://doi.org/10.1360/SSC-2026-0035)