

·综述·

镍配合物催化乙烯低聚/聚合的研究进展*

张 民 肖田鹏飞 孙文华**

(中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室 北京 100190)

摘 要 催化乙烯低聚或聚合的镍配合物催化剂研究,不仅帮助提供探索乙烯配位聚合机理的催化剂模型,更为重要的帮助探讨不同催化剂模型下的催化活性和选择性,为工业界寻找具有潜在应用价值的高效催化剂奠定基础.同时,利用镍配合物催化剂容易导致所得聚烯烃树脂产生支链的特点,有望制备具有优异性能 of 的支化聚烯烃树脂.本文综述了近年来镍配合物在乙烯低聚或聚合催化剂研究方面的进展,并特别强调了催化剂结构和催化性能之间的内在规律.

关键词 镍配合物, 乙烯低聚, 聚合, α -烯烃, 聚乙烯

高分子材料具有成本低、重量轻、易加工等优点,作为材料领域的重要一员,其中,聚烯烃树脂约占合成高分子材料的一半,被公认为 20 世纪对国计民生最具影响力的产业.催化剂是现代化工产业的“钥匙”,通过催化作用,实现原料到产物的有效转化,缩短反应时间和技术的流程,不断提高产物的质量和性能,并拓宽产物的应用范围.目前,乙烯产业工业化的催化剂包括乙烯低聚的 SHOP 型催化剂^[1], 乙烯聚合的 Ziegler-Natta 型催化剂^[2~6]、Phillips 型催化剂^[7, 8] 和茂金属型催化剂^[9~12]. 后过渡金属配合物型催化剂(包括 Fe、Co、Ni、Pd 等金属)近年来倍受关注,其特点在于催化剂稳定,活性中心简单,催化活性高,部分甚至超过茂金属催化剂的催化活性^[9~12]. 通过对配体的调节和催化条件的控制,能够对低聚物和聚合物的性能进行调控.这些特点决定了配合物型催化剂易于合成,而且,人们期望配位型催化剂用于乙烯与极性单体的共聚,制备功能化聚烯烃树脂.其中,镍配合物催化剂是研究较多的后过渡金属催化剂,具有代表性的催化剂模型包括 SHOP 型催化剂^[1]、 α -二亚胺型 Ni(II) 催化剂^[13] 以及水杨醛亚胺中性镍体系^[14, 15] 等. 已有多篇综述文章阐述了镍配合物作为烯烃聚合和低聚催化剂的进展^[16~19], 本文针对近年来镍配合物催化剂模型设计和催化行为的新进展,同时,结合我们的工作集中讨论不同镍催化剂模型对于催化活性的展示,探讨配合物结构与催化性能之间的联系.可以看

出,催化剂设计的关键点是配体的设计与合成,基于配体中配位原子(氮、氧、硫、磷等)在有机化合物中的差异,调控了配合物的结构,导致其催化活性的变化.本文从参与配位氮、磷、氧基团的角度,讨论镍配合物对于乙烯低聚和聚合的催化性能.

1 含不同元素配体的配合物催化剂

1.1 α -二亚胺及相关配体 Ni(II) 催化剂

1995 年, Brookhart^[13] 小组报道了 α -二亚胺型镍配合物 1(图 1) 用于催化乙烯或高级 α -烯烃聚合,制备出高分子量聚烯烃.催化机理是在助催化剂 MAO 或四芳基硼乙醚络合物($H^+ (OEt)_2 BAr_4^-$) 的作用下形成正离子活性中心,催化活性高达 $1.1 \times 10^7 \text{ g PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 所得聚乙烯重均分子量 M_w 达到 1.6×10^6 . 乙烯在镍中心上聚合会有增长链的 β -H 消除导致链转移和链终止,活性中心轴向配体较大的立体效应降低了增长链的 β -H 消除,保证获得高分子量聚乙烯.镍催化剂上链迁移会使所得聚乙烯具有较高的支化度.镍催化剂同样可以催化丙烯聚合,获得无规聚丙烯,其活性高达 $126 \text{ kg PP} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$; 催化 1-己烯聚合时能够获得无规聚 1-己烯,活性达到 $176 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$. α -二亚胺配体由于合成简单,配体立体效应和电子效应易于修饰的特点,备受学界关注,获得了大量的研究结果,针对该类催化剂就有不少详细的综述^[16, 19, 20], 并被认为是镍配合

* 2008-12-17 收稿, 2009-01-03 修稿 国家自然科学基金(基金号 20674089)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: whsun@iccas.ac.cn

物作为烯烃聚合催化剂研究复活的里程碑. Alt 等^[21]报道了亚胺基芳环上含有氯取代基的 α -二亚胺型镍配合物催化剂,展示了乙烯低聚和聚合的活性,其中聚合活性高达 $2.87 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$,占 62.1% 的产物比例. 研究证实,亚胺基芳环上对位或邻位被氯取代的配体可以提高催化剂的催化活性;与之对应,配位位阻效应增加,

导致催化剂活性减小,同时提高了产物中聚合物含量. 不同卤素作为取代基影响了乙烯催化性能^[22],当邻位是碘取代基时催化活性最高,达到了 $3.99 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$,产物全部是聚合物. 当邻位是氟取代基或不取代基时,催化活性降低的同时,得到的产物主要是低聚.

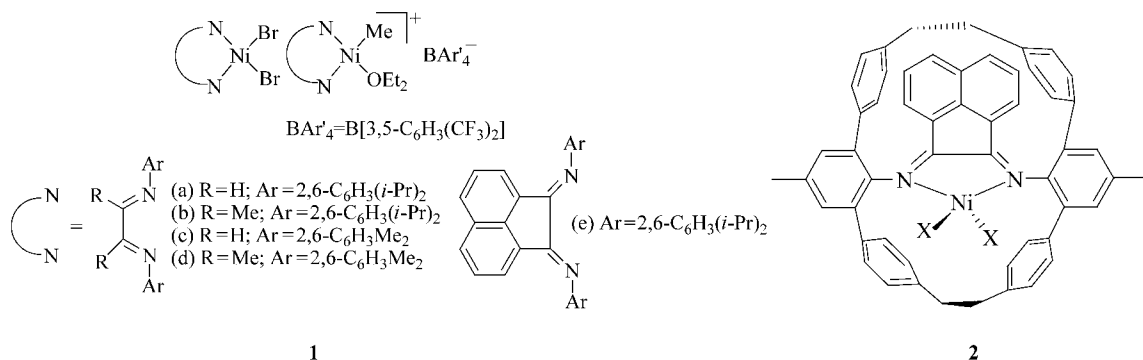


Fig. 1 α -Diimine nickel complexes

Guan 研究组^[23]则基于 α -二亚胺合成了环芳烷配位镍催化剂 2(图 1),在提高乙烯聚合活性(达到 $4.2 \times 10^7 \text{ kg PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$)的同时,提高了催化剂的热稳定性. 不仅在较高温度(90°C)下聚合所得聚乙烯分子量没有明显的下降,而且所得聚合物的支化度更高,其支链多为甲基;此外,所得聚合物分子量分布窄,具有单活性催化中心的特点.

对于双齿氮配位镍配合物作为催化剂,另一类数量比较大的配合物采用了吡啶单亚胺配体,其镍配合物 3(图 2)对乙烯表现出稍低的催化活

性,得到低分子量的聚乙烯和低聚物^[24~32]. 在这类研究中,Kempe 等^[28]在吡啶环的 6-位上引入大的取代基,制得 6-(2,6-二烷基取代苯基)吡啶-2-亚胺的镍配合物,在 MAO 或 MMAO 作助催化剂的作用下,表现出较高的催化活性,所得产物是丁烯和己烯. 进一步证实了配体立体位阻的重要性,即当配体位阻较小时,镍配合物催化剂尽管具有良好的乙烯催化性能,得到的产物主要是乙烯低聚物. 这些配合物包括,联吡啶镍配合物 4 ($R^1 = R^2 = \text{H}$)^[29]、二吡啶基胺配合物 5^[30] 以及双苯并咪唑镍配合物 6^[31],联吡啶镍配合物 5 ($R^1, R^2 \neq$

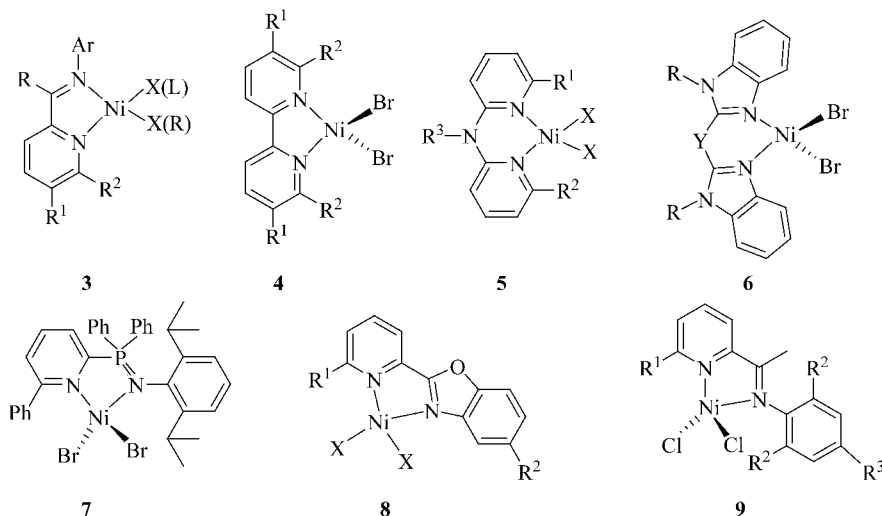


Fig. 2 Other N,N bidentate nickel complexes

H)^[32] 以及吡啶膦亚胺镍配合物 7^[33]. 我们研究组新近合成的 2-苯并[$\square$]唑吡啶镍配合物 8^[34], 以及吡啶单亚胺镍配合物 9^[35] 的催化乙烯研究, 都能证实, 镍催化剂益于催化乙烯低聚, 配体取代基位阻较小时容易发生 β -氢消除, 表现为乙烯低聚活性高, 部分可以得到支化聚乙烯.

Bazan 研究组新近报道了 α -酮- β -二亚胺的镍的配合物 10^[36] (图 3), 在 MMAO 作助催化剂的条件下, 高效催化乙烯聚合生成高分子量聚乙烯, 其活性中心非常稳定, 乙烯聚合活性达到 $2.28 \times 10^7 \text{ g PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$; 同时, 还能催化丙烯和 1-己烯聚合, 生成无规的聚丙烯和聚 1-己烯, 呈现活性聚合的特点(分子量分布在 1.1 ~ 1.2 之间). 此催化剂配体中引入的羰基使得催化剂聚合活性获得了较大地提高, 认为是在链增长阶段的活性中心与羰基存在有关, 羰基可能与助催化剂存在相互作用.

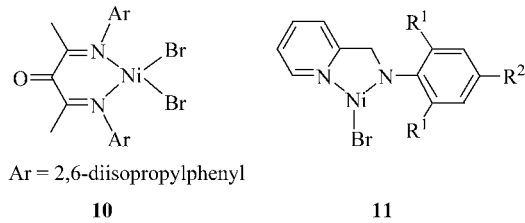


Fig. 3 Recent N*N bidentate nickel complexes

伍青研究组合成了 2-胺基吡啶镍配合物 11^[37], 在 MAO 作助催化剂的条件下, 催化乙烯生成短链的低聚物和高分子量的支化聚乙烯. 当 R¹ 取代基为空间位阻较大的烷基时, 其产物中聚合物所占的比例升高, 低聚物比例下降, 同时聚合物

分子量增大; 当 R¹ 取代基为强吸电子取代基时, 只生成低聚物. 认为取代基的吸电子效应使 Ni 金属中心的亲电性增强, Ni 活性中心易于 β -氢消除反应, 造成产物是较低碳数的低聚物. 在较低的乙烯压力下, 升高聚合温度导致聚乙烯产物中支化度增加, 甚至达到了每 1000 个碳原子含有 108 个支链的情况.

1.2 中性含磷配体

由于磷原子具有强的 σ 给电子能力, Wass 等^[38] 报道的 P, P-配位的镍催化剂 12 (图 4) 具有非常高的乙烯聚合活性, 认为其催化行为与 α -二亚胺镍配合物类似; 其催化活性对乙烯压力没有依赖关系. 当苯环的邻位有取代基时, 能增加乙烯聚合活性, 而且取代基越大, 聚合物分子量越高, 支化度越低. 例如, 异丙基取代的催化剂活性高达 $2.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 并且得到高分子量聚乙烯. 如果把配体中的 NMe 换成 $(\text{CH}_2)_n$ ($n = 1, 2, 3$) 时 (13)^[39], 催化剂的催化活性发生了显著的变化. 当 $n = 1$ 时, 催化剂的活性增加, 由于加速了 β -氢消除反应, 获得了低分子量、高支化的聚乙烯; 当 $n = 2, 3$ 时, 即配体中 P 与 P 之间桥联基团的刚性降低时, 所得配合物对乙烯没有催化活性. 然而, 当两个 P 原子以苯环桥联时, 这种刚性桥联基团使得配合物 14 具有乙烯聚合活性. 显然, 配体骨架的刚性对配合物是否具有催化活性有显著的影响.

Dias 等^[40] 报道了带有氨基膦配体的镍配合物 15 和 16, 用 MAO 作助催化剂, 柔性的 16 比刚性较强的 15 表现出更高的乙烯催化活性, 温度对聚合反应的影响呈现出奇特的行为, 在较低的温

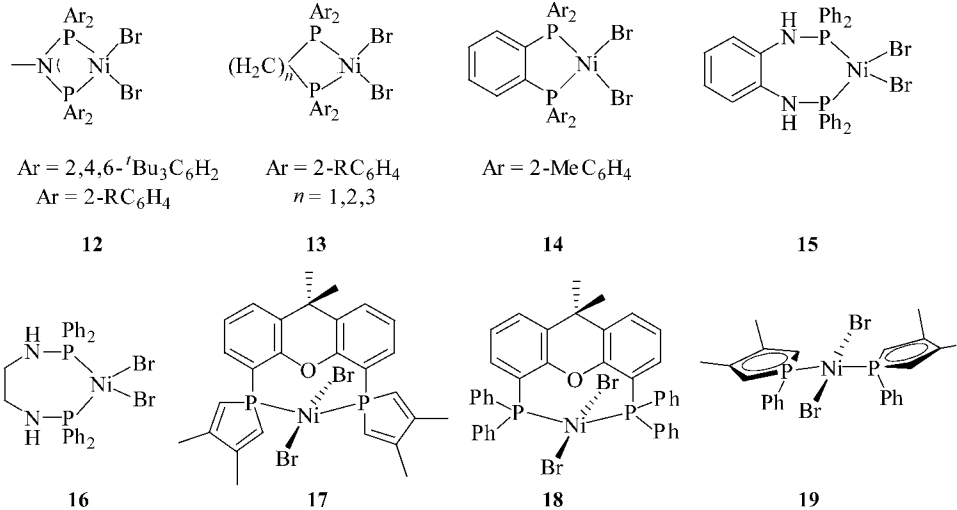


Fig. 4 P*P bidentate nickel complexes

度下,生成的低聚物较多而聚合物较少,该配合物所得的聚乙烯分子量高,但分子量分布较宽,为支化聚乙烯.最近,Le Floch 等^[41]也报道了 P, P-配位的镍配合物 17~19,用 MAO 作助催化剂,17 催化乙烯低聚获得 1-丁烯为主,18 的催化活性稍低,非螯合的配合物 19 则同样表现出乙烯低聚活性.

Brookhart 等合成了大体积亚胺-膦配位镍配

合物 20 和 21^[42](图 5),在膦邻位碳上联有两个甲基的配合物 20 表现出中等的乙烯聚合活性,制得了高分子量聚乙烯;而膦邻位碳上联有一个甲基的配合物 21,由于这个活泼氢可能造成的烯醇化,利用相似的聚合条件得到的聚乙烯分子量却大约低了 20 倍.Guan 等也报道了带有亚胺-膦配体的镍配合物 22^[43],尽管乙烯聚合活性较低,可喜的是催化剂热稳定性获得了提高.

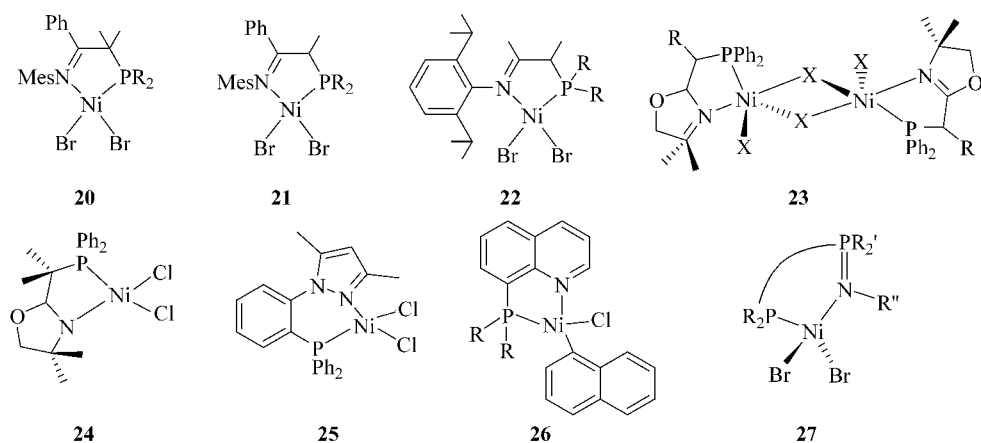


Fig. 5 N-P bidentate nickel complexes

Braunstein 等报道了带有各种膦-杂环和亚膦酸酯-杂环(喹啉环或吡啶环)配体的单、双核镍配合物 23 和 24^[17, 44],助催化剂 Et_2AlCl (2~14 倍摩尔比)消耗量小是重要特点,同时展示了乙烯低聚催化活性好.Sarkar 等报道的膦-吡唑基镍配合

物 25^[45],乙烯低聚活性高,生成支化的低聚物.Consiglio 等报道了以喹啉环为骨架的 P, N-配位的镍配合物 26^[46],以及 Le Floch 等报道的膦-膦亚胺镍配合物 27^[47],都是乙烯低聚为主的催化体系.

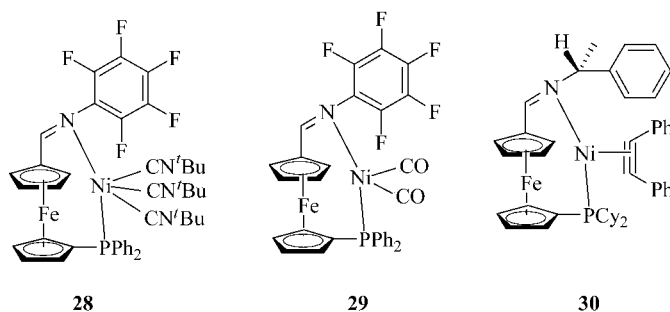


Fig. 6 N-P bidentate nickel complexes

Hor 等报道了带有二茂铁亚胺-膦配位镍配合物 28~30^[48](图 6),用 MAO 或 Et_2AlCl 作助催化剂,都是乙烯低聚催化剂,活性顺序为 30(炔) > 28(异丁腈) > 29(羰基);似乎活性大小取决于 Ni—C 键的键长(炔 > 异丁腈 > 羰基),可以理解金属和配体之间的相互作用越弱,乙烯分子就越容易与金属中心接触,因此催化活性就越高.

1.3 [P,O]负离子配体

[P, O] 负离子配体形成的中性镍配合物 31^[49](图 7),即 SHOP 型催化剂,是目前工业上乙烯低聚生产 α -烯烃的重要催化剂.SHOP 型工艺主要是为生产线型 α -烯烃而设计的,利用 SHOP 型工艺生产的 α -烯烃的碳数在 C_4 到 C_{30+} 之间.研究发现,改变反应条件和配体骨架,可以得到聚乙烯^[50-52].例如 31 中 R^1 为 COOR 、 R^2 为

CF_3 , C_3F_7 , C_6F_5 时, 聚合活性可以达到 $53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 聚合物高度线型, 重均分子量约

为 4000, 分子量分布较窄, 变化酯基对聚合活性没有影响.

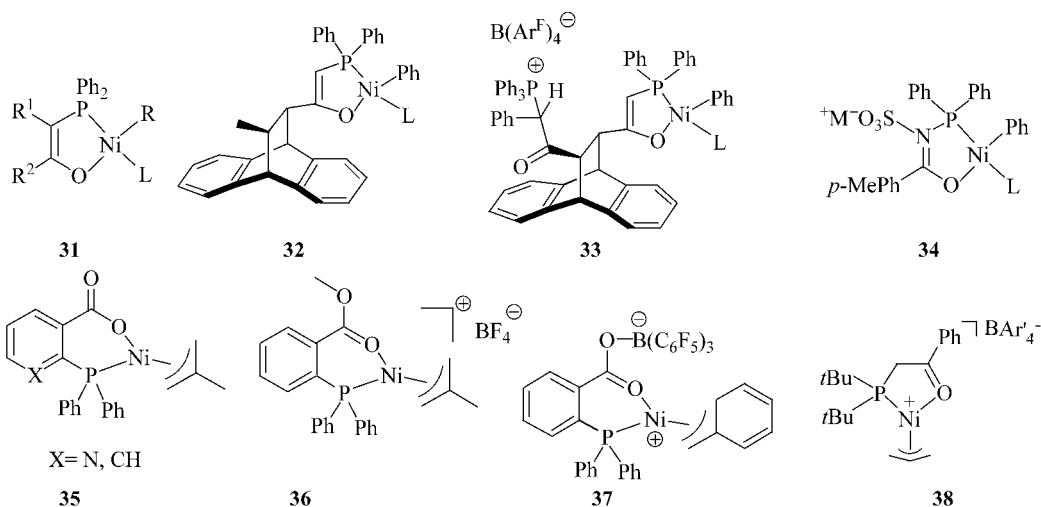


Fig. 7 P=O bidentate nickel complexes

Gibson 等^[53,54]发现增大配体中氧原子附近的立体位阻, 能对相对暴露的 O 原子能起到一定的立体保护作用, 可以极大地提高催化剂的催化活性. 以 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 为磷捕获剂, 32 的催化活性达到 $1.73 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 33 的催化活性达到 $3.49 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 远远高出了位阻小的 31 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$) 催化活性, 而 O 原子周围的取代基对聚合物的性质却没有大的影响, 得到聚乙烯是直链型聚乙烯, 数均分子量介于 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 之间, 分子量分布窄 (2.0 ~ 3.7). 另外, 32 和 33 还能够催化乙烯与 MMA 共聚, 首先 MMA 插入到增长的聚乙烯链中, 随后立即通过 β -氢转移进行链终止, 形成 MMA 封端的功能化聚乙烯^[53]. Mecking 等报道了水溶性的 SHOP 型催化剂 34^[55], 在水溶剂中进行聚合反应 ($5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的乙烯压力, 70°C) 制备支化或线型的乙烯聚合. 由于这类水相聚合具有环保的考量, 倍受学界关注.

Kim 等利用 P, O-配位的镍配合物 35 和 36^[56], 中性镍配合物 35 催化乙烯低聚, 获得线形低聚物 (>92%) 正离子型镍配合物 36 催化乙烯低聚得到直链与支链烯烃的混合物. Bazan 等^[57-59]利用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 活化中性镍配合物 37, 提高了乙烯低聚活性, 主产物是 1-丁烯; 深入研究, 将其与前过渡金属配合物组成二元催化体系, 可以得到支化聚乙烯. 正离子型的稀丙基镍配合物 38^[60]在不使用助催化剂的情况下就可以催化乙烯聚合, 聚合活性达到了 $7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1} \cdot$

Pa^{-1} , 获得了具有中等分子量的线型聚乙烯, 而且镍配合物 38 还可以催化乙烯和其它极性单体的共聚 (如 10-十一碳烯酸甲酯). 仍有更多 SHOP 型催化剂修饰的报道^[61-64], 表明了该体系的意义和潜在价值.

1.4 [N,O]负离子配体

1998 年, Grubbs 等报道了一类水杨醛亚胺中性镍配合物 39^[15,65] (图 8), 用 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 或 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作助催化剂, 可以实现乙烯的聚合. 催化活性、聚合物分子量、支化度随 3-位上 R' 基团的增大而增大, 当 5-位上引入强吸电子基团, 不仅可以提高催化剂的活性, 而且还能降低聚合物的支化度, 提高聚合物的分子量. 在水杨醛苯环 3-位上引入大位阻取代基是稳定催化剂活性中心的必要条件, 对活性中心轴向起屏蔽作用, 防止链终止的发生; 同时, 增加了 PPh_3 或 CH_3CN 的离去速度, 提高催化活性的同时, 抑制歧化反应和重排反应的发生.

聚合活性和金属中心净电荷对应关系的理论 (MANCC) 被广泛关注, 并成功地应用于预测前过渡金属催化剂的性能. 近年来, 量子机理/分子机理 (QM/MM) 的方法被应用于复杂后过渡金属配合物催化的乙烯聚合反应^[66, 67]. 中国科学院化学研究所^[68]针对水杨醛亚胺中性镍催化剂体系, 采用金属中心净电荷与催化活性对应关系的理论 (MANCC) 尝试扩展到后过渡金属催化剂催化活性预测, 并且与用量子机理/分子机理 (QM/MM, 主

要涉及焓变和乙烯插入位垒) 方法的计算结果进行比较, 发现金属中心净电荷对应关系理论 (MANCC) 对水杨醛亚胺中性镍催化剂体系催化剂活性的预测同样有效, 最后验证了催化中的实验结果.

Mecking 等报道了一类由偶氮苯酚形成的中性镍配合物 40^[69], 芳胺侧链上取代基的位阻减小, 导致催化产物的分子量显著减小, 即从聚合物变为低聚物. Brookhart 等报道了一类以环庚三烯

酮为母体骨架的中性镍配合物 41^[70,71], 不需要助催化剂活化的情况下催化乙烯类活性聚合, 得到高分子量聚乙烯, 分子量分布介于 1.75 ~ 2.03. 升高温度和降低压力均使支化度增大. TON 值和聚合物分子量随芳胺 2,6-位上的取代基位阻增大而增加. 当环庚三烯酮骨架 7-位上的取代基为苯基或萘基时, 40℃ 催化反应的活性高, 寿命长 ($t_{1/2} > 1 \text{ h}$).

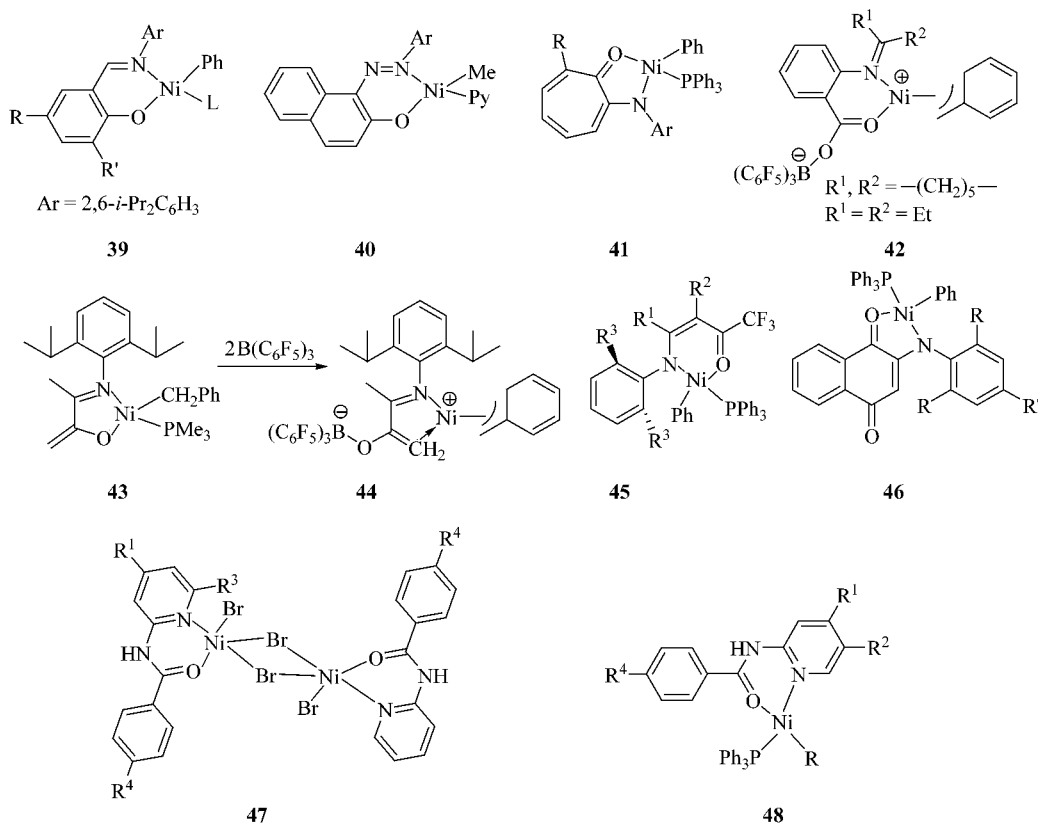


Fig. 8 Ni-O bidentate nickel complexes

Lee 等使用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为捕获剂, 研究了配合物 42 的乙烯聚合行为^[72]. 在 $4.97 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的乙烯压力下, 聚合活性可以达到 $4.1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 得到支化的聚乙烯 (35 ~ 50/1000 C), 分子量分布较窄 ($M_w/M_n = 2.0 \sim 2.7$), 重均分子量约为 1×10^4 , 表明在聚合体系中单一活性物种起催化作用. Bazan 等也报道了带有亚胺烯醇盐配体的中性镍配合物 43^[73], 加入两倍摩尔的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 后, 硼原子与 O 成键形成双键配位的离子型配合物 44, 在 $6.62 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的乙烯压力下, 44 的聚合活性可以达到 $6.9 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 得到高分子量的聚乙烯.

Brookhart 等还报道了一类取代苯胺和羰基

N,O-配位的中性镍配合物 45^[74], 用 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 或 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 活化后, 可以得到支化聚乙烯. 当苯胺上的取代基为异丙基, R^1 和 R^2 分别为 Me 和 COCF_3 时, 催化剂的活性最高, 且寿命较长, 半衰期超过 15 h, TON 值可以达到 10^6 . Shiono 等报道了带有取代苯胺羰基的中性镍配合物 46^[75,76], 在没有助催化剂的条件下, 催化活性较低, 得到甲基支化的聚乙烯; 当加入 4 倍摩尔的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为 PPh_3 捕获剂后, 催化活性大大提高, 得到的聚乙烯包括带有通过链行走机理形成的短支链和通过大单体插入形成的长支链聚烯烃.

孙文华等^[77] 报道了带有吡啶基苯甲酰胺配

体的镍配合物 47, 其具有对称的双核结构, 用 MAO 作助催化剂, 表现出中等到高的乙烯低聚活性, 最高活性达到 $3.3 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$. 深入研究发现, 加入 PPh_3 后其催化活性可以提高一个数量级, 为此合成了含有 PPh_3 的中性镍配合物 48, 再现了其乙烯低聚催化, 证实了催化中间体的结构.

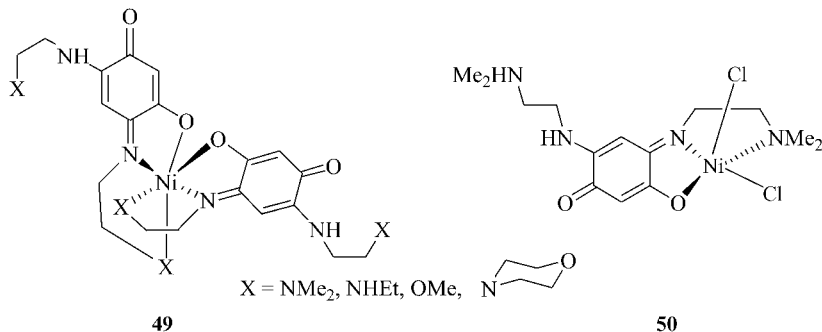


Fig. 9 N⁺N⁺O tridentate nickel complexes

Casgrande 等^[79,80]报道了带有三吡唑基硼的镍配合物 51 和 52 (图 10), 用 MAO 作助催化剂, 较高活性地使乙烯低聚, 产物主要是丁烯, 且对 1-丁烯具有较高的选择性. 带有吡唑基邻菲咯啉类配体的镍配合物 53^[81], 在 1 MPa 的乙烯压力和 MAO 为助催化剂的条件下, 表现了乙烯低聚活性, 达到 $3.01 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 低聚产物为丁烯和己烯.

本课题组进行了大量的 N⁺N⁺N 三齿配体的合成, 相应的镍配合物乙烯催化性能的研究. 其中 2-苯并咪唑-6-胺基-吡啶镍配合物 54^[82] 当 R² 基团为甲基时, 能够在 Et_2AlCl 作助催化剂的条件下, 乙烯低聚活性达到 $5.87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 同时发现芳胺环上基团 (R¹ 和 R³) 的空间位阻越大或者吸电子性越强, 活性越高. 另外加入 10 倍摩尔的 PPh_3 作为辅助配体, 催化活性提高了 5 倍以上. 将 2-苯并咪唑-6-胺基-吡啶镍配合物的 R² 基团由甲基改为异丙基时^[83], 在 Et_2AlCl 作助催化剂的条件下, 活性约为 $1.78 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$. 考虑到杂原子电子效应对聚合行为的影响, 将苯并咪唑中的 N 原子改变为 O 原子, 设计合成了 2-苯并呋唑-6-胺基-吡啶镍配合物 55^[84], 其热稳定性获得了提高, 在 Et_2AlCl 作助催化剂, 50℃ 活性达到 $1.45 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 相比其它的正离子型镍配合物展示了良好的热稳定性和催化活性. 在已有 2-苯并咪唑-6-胺基-吡啶镍配合物

1.5 其它配体

近年来, 人们越来越关注带有三齿配体的镍配合物, 配位原子主要也是 N、O、S、P 等杂原子. Braunstein 等^[78]报道了带有苯醌类配体的镍配合物 49 和 50 (图 9), 在 MAO 或少量 Et_2AlCl 作助催化剂的条件下, 对乙烯二聚表现出高的活性和选择性, 但对 1-丁烯的选择性较低.

的基础上, 设计合成了具有更大共轭环结构的 2-喹啉-6-胺基-吡啶镍配合物 56^[85], 在 Et_2AlCl 存在下, 低聚活性达到 $1.86 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 低聚物分布为丁烯和己烯. 另外还合成了吡啶酰胺中性镍的配合物 57^[86], 在 Et_2AlCl 作用下, 低聚活性达到 $6.25 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$. 8-吡啶亚胺基喹啉镍配合物 58^[87], 利用 Et_2AlCl 为助催化剂, 能够高效催化乙烯低聚生成丁烯和己烯, 活性高达 $4.1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$. 同时探讨了各种含磷辅助配体 (PPh_3 , PCy_3 , $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, Ph_2MeP , PhMe_2P) 的加入对活性和 1-丁烯的选择性的影响, 发现加入 PCy_3 作为辅助配体活性的提高最大, 而且提高了 1-丁烯的选择性. 加入 PPh_3 虽能极大地提高催化活性, 但是对 1-丁烯的选择性却显著降低. 对称的 2,9-二亚胺基-邻菲咯啉镍配合物 59^[88] 催化乙烯低聚, 活性达到 $3.3 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 低聚产物分布为 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$. 2-二亚胺基-邻菲咯啉镍配合物 60^[89], 在 Et_2AlCl 作用下, 表现出中等的乙烯低聚活性, 产物为 C_4 和 C_6 , 辅助配体 PPh_3 的加入可使催化活性大大提高且产物中 C_6 的含量有所增加, 在 $1.98 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的乙烯压力下, 加入 10 倍摩尔的 PPh_3 , 最高活性可以达到 $3.76 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$. 2-苯并咪唑基邻菲咯啉镍配合物 61^[90], 在 Et_2AlCl 存在下高活性地催化乙烯低聚生成丁烯和己烯, 其中丁烯为

主 (> 89%) ;在其活性高达 $1.27 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 时,1-丁烯的选择性为 72.6%。2-苯并咪唑基邻菲咯啉镍配合物 61^[91],其催化活性和对 1-丁烯的选择性略高于苯并咪唑邻菲咯啉的同系

物,产物仍然是丁烯和己烯为主。小位阻的 2-咪唑-邻菲咯啉镍配合物 62^[91] 的催化活性远高于其苯并咪唑和苯并咪唑衍生物的催化体系,但 1-丁烯的选择性急剧降低(约 44%)。

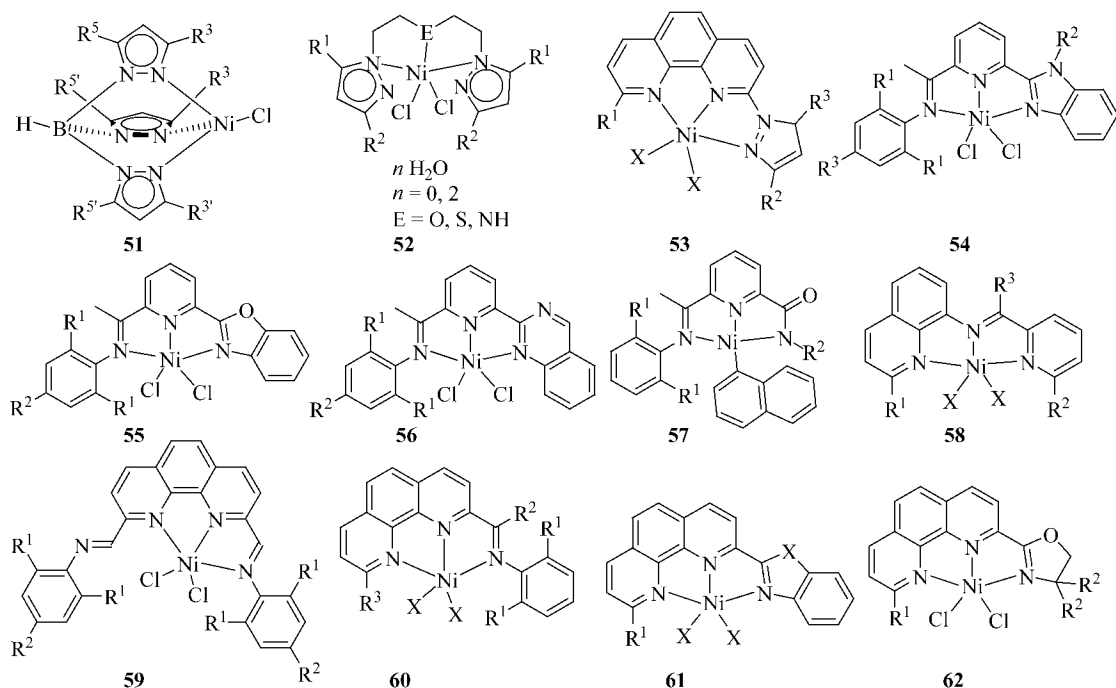


Fig. 10 $\text{N}^{\text{N}}\text{N}^{\text{N}}$ tridentate nickel complexes

带有吡唑基膦亚胺 $\text{P}^{\text{N}}\text{N}^{\text{P}}$ 三齿配体的镍配合物 63^[92] (图 11),在 Et_2AlCl 作用下表现出高的乙烯低聚活性,生成的低聚物以丁烯和己烯为主。带有 $\text{N}^{\text{N}}\text{N}^{\text{P}}$ 的三齿含磷配体的镍配合物 64 和 65^[93],用 MAO 或 Et_2AlCl 作助催化剂,前者表现出较高的乙烯低聚催化活性, α -烯烃的选择性为 55% ~ 99%,增加乙烯压力对催化剂的活性没有太大的影响,却提高 α -烯烃的选择性。后者表现

出中等的乙烯低聚催化活性,对 α -烯烃的选择性超过 94%。Braunstein 等^[94]报道了一类 $\text{N}^{\text{P}}\text{P}^{\text{N}}$ 配位的镍的配合物 66,发现很少量的助催化剂 (6 倍摩尔的 Et_2AlCl) 可以高效催化乙烯低聚生成丁烯和己烯,且主产物为丁烯 (> 90%),其中 1-丁烯的含量为 31%。同时研究发现,使用 MAO 作助催化剂时,其活性高于 Et_2AlCl ,但对丁烯和 1-丁烯的选择性均降低。

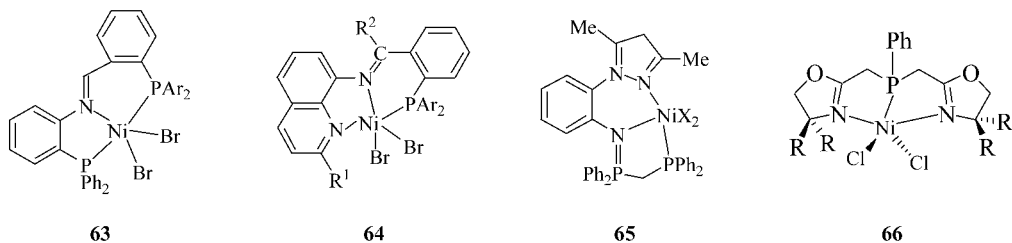


Fig. 11 $\text{N}(\text{P})^{\text{N}}\text{N}(\text{P})$ tridentate nickel complexes

1.5 双金属镍配合物催化剂

李悦生等^[95]报道了一类双水杨醛亚胺双核中性镍配合物 67(图 12),催化乙烯聚合,不需助催化剂,所得聚乙烯的分子量比使用 Grubbs 型的单核

镍催化剂时略高,分子量分布略微变宽,支链以甲基为主,还有少量的乙基和更长的支链存在,催化活性最高可以达到 $4.55 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。金国新等^[96~98]也报道了一类双水杨醛亚胺双核镍配

合物 68,在 MAO 或 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 的作用下,对乙烯聚合表现出较高的催化活性.得到分子量高和分子量分布较宽的聚乙烯.他们还报道了另外一类带有 2,5-二取代氨基的对苯醌双核中性镍配合物 69^[99],

不需助催化剂催化乙烯聚合,活性达到 $1.7 \times 10^5 \text{ g PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$,所得的聚乙烯具有高分子量、中等支化度和宽分子量分布等特点.

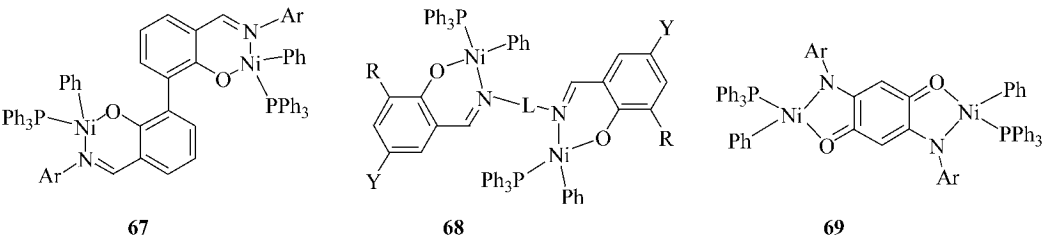


Fig. 12 Binuclear nickel complexes

本课题组报道了一类具有对称结构的双核镍的配合物 70^[100] (图 13),两个镍原子具有完全相同的配位环境,都为 N^+N^- 二齿的配位形式.以 MAO 为助催化剂,催化乙烯聚合,活性达到 $2.8 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$;同时观察到中等活性的乙烯低聚, $3.2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$.运用核磁对所得聚合物进行表征发现,聚合物为主要支链为丁基的、具有不饱和端链的支化聚乙烯,且每 1000 个碳原子含有 5 个支链. Solan 等报道了一类吡啶亚胺对称双金属镍配合物 71^[101],在 800 倍 MAO 作用下可以高效率催化乙烯聚合,生成甲苯中可溶的聚乙烯蜡和低分子量聚乙烯,最高活性达到 $4.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.配体的结构对聚合行为影响很大,其中当 R 基团为甲基时活性远高于 R 为 H.对其低聚产物的分析证明其产物中 α -烯烃的含量很少(约占 13% ~ 20%),双取代的

低聚物占 79 ~ 87%,另外还有痕量的三取代和乙烯基封端的低聚物.这类支化产物的特点和单核吡啶亚胺镍催化剂具有相似的机理,就是催化过程中链行走导致异构化和产生支链,所得聚合物一般分子量较低,分子量分布较宽. Kim 等报道了吡啶亚胺为骨架的双核镍配合物 72^[102],发现其最佳助催化剂为三氯三乙基络铝(EASC,为 Et_2AlCl 和 EtAlCl_2 的等摩尔混合物),高效催化乙烯低聚和聚合,其中低聚产物分布为 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$,以丁烯为主,占 72% ~ 91%;同时获得聚乙烯,占产物中 1% ~ 10% 的量.由于两个相邻镍金属原子之间的空间及电子协同作用,与其单核镍配合物相比,所得聚乙烯产物分子量有所提高,其聚乙烯具有更复杂的微观结构.

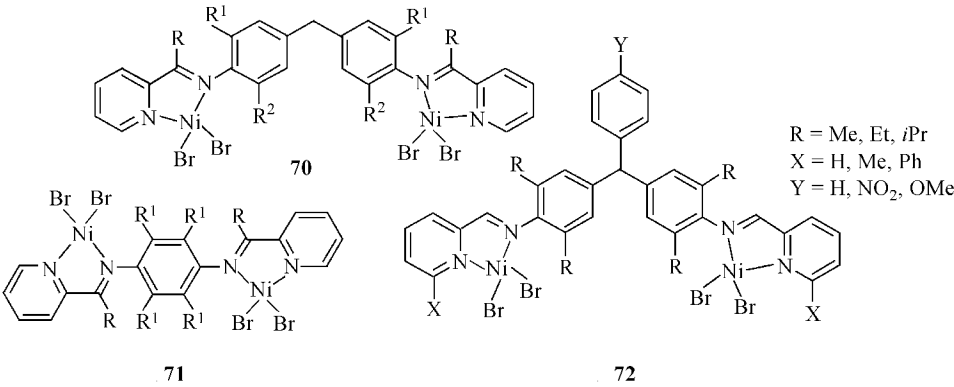
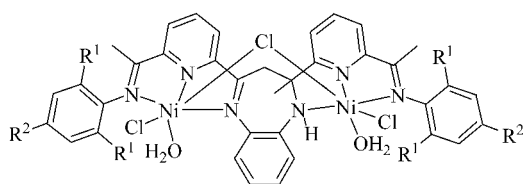


Fig. 13 Binuclear nickel complexes

我们还设计合成了另一类双核镍配合物 73^[103] (图 14),两个镍金属原子虽然都为 N^+N^- 三齿配位环境,但是作用基团不同.在 Et_2AlCl 作为助催化剂的条件下,能催化乙烯二聚和三聚,具有

中等催化活性,达到 $9.1 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$,值得特别关注的是其催化乙烯二聚所得 1-丁烯选择性高(>92%).

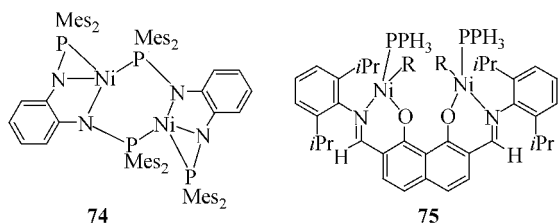
Eisen 等报道了一类二酰胺基双核镍的配合



73

Fig. 14 Binuclear nickel complex

物 74^[104] (图 15), 在 MAO 作用下能够高效催化乙烯低聚和聚合. 聚合反应条件对聚合结果影响很大, 在极性溶剂二氯甲烷中的活性比在甲苯中的催化活性高. 而且, 使用不同的溶剂和聚合时间, 可以选择性地生成低聚物、低聚物与聚合物的混合物. 其低聚产物主要为丁烯和己烯, α -烯烃的选择性高; 其聚合产物则为高密度聚乙烯. 同时发现, 此催化剂对丙烯低聚具有极高的催化性能, 是迄今为止活性最高的丙烯低聚催化剂之一, 其低聚产物为丙烯二聚体. 在极性溶剂二氯甲烷中还能得到更长碳链的低聚物 ($C_9 \sim C_{12}$), 并且保持其催化活性. 其催化异丁烯低聚活性略低, 可以选择性地生成 2,5-二甲基-3-己烯. 其催化 1-己烯低聚, 在甲苯和二氯甲烷中都生成二聚体, 其二聚体中不但有 1-十二烯, 还有将 1-十二烯异构化的其他十二烯烃. 对 1,5-二己烯低聚, 在甲苯中只生成二聚体, 但在二氯甲烷中有三聚体生成, 其三聚体为蜡状物.



74

75

Fig. 15 Binuclear nickel complex

75^[105], 在 $Ni(COD)_2$ 作用下高效催化乙烯聚合, 催化活性比相应的单核镍催化剂高了一倍, 但支化链甲基却有所提高. 其催化乙烯与降冰片烯共聚, 活性和共聚单体插入率比单核对应体高了 3~4 倍, 但所得聚合物的分子量变化不大.

2 结论

乙烯催化低聚和聚合是快速多步的碳-碳偶联反应, 催化学者依据金属有机和有机合成的基础设计合成的均相催化剂可以推动相应的乙烯催化反应, 提高催化活性和产物的控制性. 本文综述了近年来镍配合物催化发展, 特别是对于工业应用催化剂体系 (SHOP) 催化剂衍生的两齿配位催化剂体系, 给出了全面的总结, 可以看出无膦的双齿配位催化剂具有良好的竞争力, 值得进行乙烯低聚相关的中试和工业化研究, 推动产业化应用. 近些年的研究, 提高了配体中电子效应和立体效应对于催化活性和产物分布影响的规律性认识. 配体吸电子基团作用能够导致中心镍正电荷增加, 提高催化剂的活性; 与之对应, 配位位阻增加, 导致催化剂活性减小, 提高了产物中聚合物含量. 此外, 以往少有人研究的三齿配位镍配合物催化剂具有非常光明的研究前景. 有机合成和杂原子化学的发展, 提供了大量可以作为三齿配体的有机化合物. 三齿配位镍配合物容易合成, 作为催化剂的热稳定性有所提高. 更为可喜的是, 其乙烯催化活性更高, 条件变化可以调控所得产物 (低聚物和聚合物的比例). 不仅如此, 基于镍催化剂上容易产生聚合链迁移获得不同支化链聚烯烃的特点, 有望使用单纯的镍配合物催化乙烯聚合就能获得通常需要乙烯共聚才能获得的支化聚烯烃, 节约聚合工艺和减少工业操作成本, 而且有望获得新型支化聚烯烃树脂.

Marks 等利用水杨醛亚胺双核中性镍配合物

REFERENCES

- 1 Keim W, Kowaldt F H, Goddard R, Krüger C. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1978, 17: 466 ~ 467
- 2 Ziegler K, Gellert H G, Kuhlhorn H. DE patent, 889229. 1953-09-07
- 3 Natta G, Pino P, Mazzanti G. IT patent, 545332. 1954; IT patent, 536899. 1955
- 4 Ziegler K. Belg patent, 533326. 1955-05-05
- 5 Ziegler K, Holzkamp E, Martin H, Breil H. *Angew Chem*, 1955, 67: 541 ~ 547
- 6 Natta G. *J Polym Sci Part A: Chem*, 1955, 16: 143 ~ 154
- 7 Hogan J P, Banks R L. Belg patent 530617. 1955; US patent, 2825721. 1958-03-04
- 8 McDaniel M P. *Adv Catalysis*, 1985, 33: 47 ~ 56

- 9 Kaminsky W. Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Berlin :Springer,1999. 1 ~ 674
- 10 Sinn H,Kaminsky W. Advances in Organometallic Catalysis. New York :Academic Press,1980. 99 ~ 100
- 11 Sinn H,Kaminsky W. Adv Organomet Chem,1980,18 99 ~ 105
- 12 Sinn H,Kaminsky W,Vollmer H J. Angew Chem Int Ed,1980,19 390 ~ 392
- 13 Johnson L K,Killian C M,Brookhart M. J Am Chem Soc,1995,117 6414 ~ 6415
- 14 Wang C,Friedrich S,Younkin T R,Li R T,Grubbs R H,Bansleben D A,Day M W. Organometallics 1998,17 3149 ~ 3151
- 15 Younkin T R,Connor E F,Henderson J I,Friedrich S K,Grubbs R H,Bansleben D A. Science,2000,287 460 ~ 462
- 16 Gibson V C,Spitzmesser S K. Chem Rev,2003,103 283 ~ 316
- 17 Speiser F,Braunstein P,Saussine L. Acc Chem Res,2005,38 784 ~ 793
- 18 Boffa L S,Novak B M. Chem Rev,2000,100 1479 ~ 1494
- 19 Ittel S D,Johnson L K,Brookhart M. Chem Rev,2000,100 1169 ~ 1204
- 20 Britovsek G P J,Gibson V C,Wass D F. Angew Chem Int Ed,1999,38 428 ~ 447
- 21 Helldörfer M,Backhaus J,Milius W,Alt H G. J Mol Catal A 2Chem,2003,193 59 ~ 70
- 22 Helldörfer M,Milius W,Alt H G. J Mol Catal A 2Chem,2003,197 1 ~ 13
- 23 Camacho D H,Salo E V,Ziller J W,Guan Z. Angew Chem Int Ed,2004,43 1821 ~ 1825
- 24 Laine T V,Klinga M,Leskelä M. Euro J Inorg Chem,1999,(6) 959 ~ 964
- 25 Laine T V,Lappalainen K,Liimatta J,Aitola E,Löfgren B,Leskelä M. Macromol Rapid Commun,1999,20 487 ~ 491
- 26 Laine T V,Piironen U,Lappalainen K,Klinga M,Aitola E,Leskelä M. J Organomet Chem,2000,606 112 ~ 114
- 27 Koppl A,Alt H G. J Mol Catal A 2Chem,2000,154 45 ~ 53
- 28 Irgang T,Keller S,Maisel H,Kretschmer W,Kempe R. Euro J Inorg Chem,2007,(26) 4221 ~ 4228
- 29 Killian C M,Johnson L K,Brookhart M. Organometallics,1997,16 2005 ~ 2007
- 30 Schareina T,Hillebrand G,Fuhrmann H,Kempe R. Euro J Inorg Chem,2001,(9) 2421 ~ 2426
- 31 Sibrany R T,Matturo M G,Zushma S,Patil A O. PCT Int Appl,W00174743. 2001-10-11
- 32 Kinnunen T J J,Haukka M,Pakkanen T T. J Organomet Chem,2000,613 257 ~ 262
- 33 Spencer L P,Altwer R,Wei P,Gelmini L,Gauld J,Stephen D W. Organometallics,2003,22 3841 ~ 3854
- 34 Gao R,Xiao L,Hao X,Sun W-H,Wang F. Dalton Trans,2008,(41) 5645 ~ 5651
- 35 Tang X,Sun W-H,Gao T,Hou J,Chen J,Chen W. J Organomet Chem,2005,690 1570 ~ 1580
- 36 Azoulay J D,Rojas R S,Serrano A V,Ohtaki H,Galland G B,Wu G,Bazan G C. Angew Chem Int Ed. 2008,47 1 ~ 5
- 37 Huang Z F,Song K M,Liu F S,Long J M,Hu H,Gao H Y,Wu Q. J Polym Sci Part A 2Polym Chem,2008,46 1618 ~ 1628
- 38 Cooley N A,Green S M,Wass D F,Heslop K,Orpen A G,Pringle P G. Organometallics,2001,20 4769 ~ 4771
- 39 Carter A,Cooley N A,Pringle P G,Scutt J,Wass D F. PMSE-Preprints,223rd ACS National Meeting. Orlando,FL,Washington,DC :American Chemical Society,2002. 314 ~ 315
- 40 Dolinsky M C B,Lin W O,Dias M L. J Mol Catal A 2Chem,2006,258 267 ~ 274
- 41 Mora G,Zutphen S V,Klemps C,Ricard L,Jean Y,Le Floch P. Inorg Chem,2007,46 10365 ~ 10371
- 42 Daugulis O,Brookhart M. Organometallics,2002,21 5926 ~ 5934
- 43 Guan Z,Marshall J. Organometallics,2002,21 3580 ~ 3586
- 44 Kernagoret A,Braunstein P. Organometallics,2008,27 88 ~ 99
- 45 Mukherjee A,Subramanyam U,Puranik V G,Mohandas T P,Sarkar A. Euro J Inorg Chem,2005,(7) 1254 ~ 1263
- 46 Sirbu D,Consiglio G,Gischig S. J Organomet Chem,691 1143 ~ 1150
- 47 Buchard A,Auffrant A,Klemps C,Vu-Do L,Boubekeur L,Le Goff X F,Le Floch P. Chem Commun,2007,(15) 1502 ~ 1504
- 48 Weng Z,Teo S,Hor T S A. Organometallics,2006,25 4878 ~ 4882
- 49 Keim W. Angew Chem Int Ed,1990,29 235 ~ 244
- 50 Heinicke J,Koesling M,Brüll R,Keim W,Pritzkow H. Euro J Inorg Chem,2000,(2) 299 ~ 305
- 51 Heinicke J,He M,Dal A,Klein H-F,Hetche O,Keim W,Flörke U,Haupt H J. Euro J Inorg Chem. 2000,(3) 431 ~ 440
- 52 Soula R,Broyer J P,Llauro M F,Tomov A,Spitz R,Claverie J,Drujon X,Malinge J,Saudemont T. Macromolecules,2001,34 2438 ~ 2442
- 53 Gibson V C,Tomov A,White A J P,Williams D J. Chem Commun,2001,(8) 719 ~ 720
- 54 Gibson V C,Tomov A. Chem Commun,2001,(19) 1964 ~ 1965
- 55 Held A,Bauers F M,Mecking S. Chem Commun,2000,(4) 301 ~ 302
- 56 Bonnet M C,Dahan F,Ecke A,Keim W,Schultz R P,Tkatchenko I. Chem Commun,1994,(5) 615 ~ 616
- 57 Komon Z J A,Bu X,Bazan G C. J Am Chem Soc,2000,122 1830 ~ 1831
- 58 Komon Z J A,Bu X,Bazan G C. J Am Chem Soc,2000,122 12379 ~ 12380
- 59 Komon Z J A,Bazan G C. Macromol Rapid Commun,2001,22 467 ~ 478

- 60 Liu W, Malinoski J M, Brookhart M. *Organometallics*, 2002, 21 2836 ~ 2838
- 61 Atkinson R C J, Gibson V C, Long N G, White A J P, Williams D J. *Dalton Trans*, 2004, (12) 1823 ~ 1826
- 62 Müller C, Ackerman L J, Reek J N H, Kamer P C J, van Leeuwen P W N M. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 14960 ~ 14963
- 63 Kolb L, Monteil V, Thomann R, Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44 429 ~ 432
- 64 Kuhn P, S²emeril D, Jeunesse C, Matt D, Lutz P J, Louis R, Neuburger M. *Dalton Trans*, 2006, (30) 3647 ~ 3659
- 65 Wang C M, Friedrich S, Younkin T R, Li R T, Grubbs R H. *Organometallics*, 1998, 17 3149 ~ 3151
- 66 Deng L, Woo T K, Cavallo L, Margl P, Ziegler, T. *J Am Chem Soc*, 1997, 119 6177 ~ 6186
- 67 Margl P, Deng L, Ziegler T. *Organometallics*, 1999, 18 5701 ~ 5708
- 68 Zhang T, Guo D, Jie S, Sun W-H, Li T, Yang X. *J Polym Sci Part A Chem*, 2004, 24 4765 ~ 4774
- 69 Schröder D L, Keim W, Zuideveld M A, Mecking S. *Macromolecules*, 2002, 35 6071 ~ 6073
- 70 Hicks F A, Brookhart M. *Organometallics*, 2001, 20 3217 ~ 3219
- 71 Hicks F A, Jenkins J C, Brookhart M. *Organometallics*, 2001, 20 3217 ~ 3219
- 72 Shim C B, Kim Y H, Lee B Y, Dong Y, Yun H. *Organometallics*, 2003, 22 4272 ~ 4280
- 73 Chen Y, Boardman B M, Wu G, Bazan G C. *J Organomet Chem*, 2007, 692 4745 ~ 4749
- 74 Zhang L, Brookhart M, White P S. *Organometallics*, 2006, 25 1868 ~ 1874
- 75 Okada M, Nakayama Y, Ikeda T, Shiono T. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27 1418 ~ 1423
- 76 Okada M, Nakayama Y, Shiono T. *J Organomet Chem*, 2007, 692 5183 ~ 5189
- 77 Sun W.-H., Zhang W, Gao T, Tang X, Chen L, Jin X. *J Organomet Chem*, 2004, 689 917 ~ 929
- 78 Yang Q-Z, Kermagoret A, Agostinho M, Siri O, Braunstein P. *Organometallics*, 2006, 25 5518 ~ 5527
- 79 Kunrath F A, de Souza R F, Casagrande Jr O L, Brooks N R, Young Jr V G. *Organometallics*, 2003, 22 4739 ~ 4743
- 80 Ajellal N, Kuhn M C A, Boff A D G, Hörner M, Thomas C M, Carpentier J F, Casagrande Jr O L. *Organometallics*, 2006, 25 1213 ~ 1216
- 81 Yang Y, Yang P, Zhang C, Li G, Yang X, Wu B, Janiak C. *J Mol Catal Part A Chemistry*, 2008, 296, 9 ~ 17
- 82 Hao P, Zhang S, Sun W-H, Shi Q, Adewuyi S, Lu X, Li P. *Organometallics*, 2007, 26 2439 ~ 2446
- 83 Chen Y, Hao P, Zuo W, Gao K, Sun W-H. *J Organomet Chem*, 2008, 693 1829 ~ 1840
- 84 Gao R, Zhang M, Liang T, Wang F, Sun W-H. *Organometallics*, 2008, 27 5641 ~ 5648
- 85 Adewuyi S, Li G, Zhang S, Wang W, Hao P, Sun W-H, Tang N, Yi J. *J Organomet Chem*, 2007, 692 3532 ~ 3541
- 86 Shen M, Hao P, Sun W-H. *J Organomet Chem*, 2008, 693 1683 ~ 1695
- 87 Sun W-H, Wang K, Wedeking K, Zhang D, Zhang S, Cai J, Li Y. *Organometallics*, 2007, 26 4781 ~ 4790
- 88 Wang L, Sun W-H, Han L, Yang H, Hu Y, Jin X. *J Organomet Chem*, 2002, 658 62 ~ 70
- 89 Sun W-H, Zhang S, Jie S, Zhang W, Li Y, Ma H, Chen J, Wedeking K, Fröhlich R. *J Organomet Chem*, 2006, 691 4196 ~ 4203
- 90 Zhang M, Zhang S, Hao P, Jie S, Sun W-H, Li P, Lu X. *Eur J Inorg Chem*, 2007, (24) 3816 ~ 3826
- 91 Zhang M, Hao P, Zuo W, Jie S, Sun W-H. *J Organomet Chem*, 2008, 693 483 ~ 491
- 92 Zhang C, Sun W-H, Wang Z X. *Euro J Inorg Chem*, 2006, (23) 4895 ~ 4902
- 93 Hou J, Sun W-H, Zhang S, Ma H, Deng Y, Lu X. *Organometallics*, 2006, 25 236 ~ 244
- 94 Kermagoret A, Tonicki F, Braunstein P. *Dalton Trans*, 2008, (22) 2945 ~ 2955
- 95 Hu T, Tang L M, Li X F, Li Y S, Hu N H. *Organometallics*, 2005, 24 2628 ~ 2632
- 96 Wang W H, Jin G X. *Inorg Chem Commun*, 2006, 9 548 ~ 550
- 97 Zhang D, Jin G X. *Inorg Chem Commun*, 2006, 9 1322 ~ 1325
- 98 Chen Q, Yu J, Huang J. *Organometallics*, 2007, 26 617 ~ 625
- 99 Zhang D, Jin G X. *Organometallics*, 2003, 22 2851 ~ 2854
- 100 Jie S, Zhang D, Zhang T, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2005, 690 1739 ~ 1749
- 101 Pelletier J D A, Fawcett J, Singh K, Solan G A. *J Organomet Chem*, 2008, 693 2723 ~ 2731
- 102 Bahuleyana B K, Leeb U, Ha C, Kim I. *Appl Cat A Gen*, 2008, 351 36 ~ 44
- 103 Zhang S, Sun W H, Kuang X, Vystorop I, Yi J. *J Organomet Chem*, 2007, 692 5307 ~ 5316
- 104 Majoumo-Mbe F, Lönnecke P, Volkis V, Sharma M, Eisen M S, Hey-Hawkins E. *J Organomet Chem*, 2008, 693 2603 ~ 2609
- 105 Rodriguez B A, Delferro M, Marks T J. *Organometallics*, 2008, 27 2166 ~ 2168

PROGRESS OF NICKEL COMPLEXES AS CATALYSTS FOR ETHYLENE OLIGOMERIZATION/POLYMERIZATION

ZHANG Min, XIAO Tianpengfei, SUN Wen-Hua

(Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract The research on nickel complexes has provided the great potentials of new catalysts for ethylene reactivity (oligomerization and/or polymerization). In addition to studying the mechanism of catalytic ethylene reactivity, nickel complex catalysts provide the fundamental bases of model catalysts, which present certain catalytic performance including catalytic activity, selectivity for oligomer or polymer, polymer properties and so on. The well modified model catalysts and newly designed ones would pave the way for potential industrial processes. Moreover, nickel catalysts are found to be relatively easier to conduct β -hydrogen elimination and therefore they would make chances of getting novel branched polyethylenes with some advantage properties for further application. Fundamental research makes the future of industrial catalysts. The progress of nickel complexes as catalysts for ethylene reactivity are reviewed, and the intrinsic relationship between catalyst structure and corresponding catalytic performance is highlighted in this paper.

Keywords Nickel complex, Ethylene oligomerization, Polymerization, α -Olefins, Polyethylene