钒配合物及其催化乙烯与 α -烯烃共聚的研究进展

张树, 张笑宇, 王毅聪, 吴一弦*

北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn

2020-12-07 收稿, 2021-02-10 修回, 2021-02-24 接受, 2021-03-05 网络版发表

国家自然科学基金(21774006, 21634002)资助

摘要 乙烯与 α -烯烃(如丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯等)共聚可制备乙丙橡胶、线形低密度聚乙烯、聚烯烃热塑性弹性体和烯烃多嵌段共聚物等聚烯烃材料。在乙烯与 α -烯烃共聚过程中, 催化剂起着至关重要的作用。本文总结了用于催化乙烯与 α -烯烃共聚的钒配合物催化剂及其催化性能的研究进展, 包括钒配合物中钒的价态及配体的结构对乙烯与 α -烯烃共聚的催化活性、单体竞聚率、共聚组成、序列分布、分子量及分子量分布的影响。钒(III)配合物主要包括含氮杂环卡宾单齿配体、N⁺N或N⁺O双齿配体以及三齿或四齿配体的钒(III)配合物, 其中含有双齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与1-己烯共聚活性可高达 $8820 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 配体空间位阻的增大阻碍 α -烯烃的插入, 使乙烯的竞聚率提高, α -烯烃的竞聚率降低, 从而使 α -烯烃的插入率降低; 增加配体齿数, 催化活性和共聚单体插入率均降低。钒(IV)配合物主要包括含胺类单齿或双齿配体、含N⁺O双齿配体和含O⁺N⁺N⁺O四齿配体的钒(IV)配合物, 含N⁺O双齿配体钒(IV)配合物的催化活性通常低于含有相同配体钒(III)配合物的催化活性。钒(V)配合物主要包括含氮杂环卡宾配体的钒(V)配合物、亚胺钒(V)配合物以及含螯合芳氧基配体的钒(V)配合物, 其中含螯合芳氧基配体的钒(V)配合物催化乙烯与丙烯共聚的催化活性可高达 $144400 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 但共聚产物中丙烯结构单元含量不高于15%(mol); 含氮杂环卡宾(NHC)配体的钒(V)配合物可用于乙烯与丙烯拟活性共聚, 制备出丙烯结构单元含量高的超高分子量乙烯-丙烯无规共聚弹性体。

关键词 钒配合物催化剂, 乙烯与 α -烯烃共聚, 配位共聚, 配体

乙烯是最简单的烯烃单体, 通过乙烯聚合或与 α -烯烃(如丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯等)共聚可得到性能各异的聚烯烃材料。如, 乙烯与丙烯为主要单体合成的乙丙橡胶是七大合成橡胶之一, 具有耐热、耐候、耐腐蚀、耐臭氧以及优异的电绝缘性, 广泛应用于制作汽车密封条、塑胶运动场、防水卷材、电缆等^[1-3]。乙烯与其他 α -烯烃共聚可制备线形低密度聚乙烯(LLDPE)、聚烯烃弹性体(POE)和烯烃多嵌段共聚物(OBC)等, 用作管材、片材、电线电缆料以及聚烯烃的增塑剂等^[3,4]。在乙烯与 α -烯烃配位共聚过程中, 催化

剂起着至关重要的作用。目前, 用于催化乙烯与 α -烯烃共聚的催化剂主要包括Ziegler-Natta催化剂、茂金属催化剂和过渡金属配合物催化剂^[5-11]。Ziegler-Natta钒系催化剂目前仍是工业生产乙丙橡胶的主要催化剂, 钒系乙丙橡胶的产能占乙丙橡胶总产能的70%^[9]。茂金属催化剂是一种单活性中心催化剂, 可制备窄分子量分布的聚合物。通过调控配体的结构可调控茂金属配合物化学结构的对称性、金属中心的电子效应和空间位阻效应, 调控催化活性与共聚性能^[6-9]。过渡金属配合物催化剂与茂金属催化剂性能相似, 其催化活性与

引用格式: 张树, 张笑宇, 王毅聪, 等. 钒配合物及其催化乙烯与 α -烯烃共聚的研究进展. 科学通报, 2021, 66: 3849-3865

Zhang S, Zhang X Y, Wang Y C, et al. Progress in vanadium complex catalysts and their catalytic behavior toward copolymerization of ethylene with α -olefins (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3849-3865, doi: 10.1360/TB-2020-1549

共聚性能也可通过调控配体结构而有效调控^[5,8-11]。用于烯烃配位聚合的过渡金属配合物主要包括: 含有第IV主族金属钛、锆、铪的配合物; 含有第V主族金属钒的配合物; 含有第VI主族金属铬的配合物; 含有后过渡金属铁、钴、镍和钯的配合物。含有多齿配体的钛配合物、锆配合物和铪配合物具有优异的热稳定性和共聚性能^[6,12,13]。铬配合物主要用于催化乙烯齐聚和均聚^[14], 在乙烯与 α -烯烃共聚中, 铬配合物往往用于催化乙烯三聚, 原位提供共聚单体1-己烯^[15,16]。铁配合物和钴配合物也主要用于催化乙烯齐聚和均聚^[17,18], 含P[^]N[^]N三齿配体的铁配合物能够催化乙烯与1-辛烯在无其他溶剂时共聚^[19]。镍配合物和钯配合物在催化乙烯或 α -烯烃聚合时, 由于“链行走”机理, 产生的聚合物一般含有支链^[20,21], 研究乙烯与 α -烯烃共聚意义不大。在众多的过渡金属中, 钒是一种特殊的金属, 它具有多种价态, 可以形成+2、+3、+4和+5价化合物, 其中+3、+4和+5价钒的化合物或配合物在烯烃配位聚合中具有催化活性。不同价态钒的外层电子数不同导致其与配体配位时配位数不同, 从而影响催化性能。钒配合物催化乙烯均聚或乙烯与 α -烯烃共聚时链增长速率快, 得到的聚合物多为分子量较高的线性聚合物。此外, Ziegler-Natta钒系催化剂因其开放的活性位点有利于在配位聚合过程中乙烯、丙烯单体随机插入到增长的聚合物链中, 产生结晶的乙烯长序列链段(CH₂)_n($n > 8$)少, 得到性能优异的乙烯-丙烯无规共聚弹性体。为了进一步调控钒系催化性能, 一方面通过加入添加剂调控催化剂活性中心^[22,23], 另一方面通过配体与钒化合物反应, 得到具有明确结构的钒配合物作为主催化剂, 通过调节配体的电子效应与空间位阻效应, 调控乙烯与 α -烯烃共聚反应, 实现调控共聚产物的分子量、分子量分布、共聚组成及序列分布的目标^[8-11]。本文将按照钒的价态及配体的种类不同, 着重阐述含有不同配体、不同价态的钒配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚反应, 明晰配体结构对催化剂性能、共聚反应和共聚产物微观结构参数的影响。

1 钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

钒催化剂催化的烯烃聚合反应中, 活性中心一般为钒(III)金属有机化合物。采用钒(III)配合物为主催化剂, 与助催化剂反应形成活性中心, 无需助催化剂将主催化剂的钒金属中心还原。目前报道的用于烯烃配位聚合的钒配合物催化剂中钒(III)配合物最多。由于V³⁺

最外层仅有2个电子, 有多余的空轨道接受配体的孤对电子, 可与不同齿数的配体配位形成配合物。不同齿数的配体对活性中心的电子效应和空间位阻效应影响烯烃配位聚合反应及聚合产物的结构, 因此, 按照配体结构不同对钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚的性能进行探讨。

1.1 含氮杂环卡宾单齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

氮杂环卡宾(NHC)具有很强的供电子能力, 通过改变氮原子上的取代基可调控配体的电子效应和空间位阻效应^[24-26]。在助催化剂Et₃Al₂Cl₃作用下, 含不同NHC配体的钒(III)配合物**1**(图1)催化乙烯与丙烯配位共聚, 配体的电子效应和空间位阻效应对催化活性有明显影响。过大的空间位阻阻碍单体的配位与插入, 使催化活性降低, 丙烯插入率降低^[27]。如图S1(a)所示, 当配体氮原子上的取代基为2,6-二异丙基苯基时, 钒(III)配合物**1a**催化乙烯与丙烯共聚的催化活性(20 kg mol⁻¹ h⁻¹)明显低于氮原子上的取代基为2,4,6-三甲基苯基的钒(III)配合物**1b**的催化活性(91 kg mol⁻¹ h⁻¹), 配合物**1a**过大的空间位阻也使共聚产物中的丙烯结构单元含量(20%(mol))明显低于采用配合物**1b**制备的共聚物中丙烯结构单元含量(37.5%(mol))。采用配合物**1b**可以制备分子量分布较宽(分子量分布指数(PDI) = 4~8)、丙烯结构单元含量较高(~39%(mol))的超高分子量(重均分子量(M_w) > 1000 kg mol⁻¹)乙烯-丙烯无规共聚物^[27]。

1.2 含双齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

1.2.1 含N[^]N双齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

吡咯亚胺配体与等当量的VCl₃·3THF反应得到钒(III)配合物**2a**和**2b**^[28], 而2当量的吡咯亚胺配体与VCl₃·3THF反应时, 形成含2个吡咯亚胺配体的钒(III)配合物**3**^[29], 如图1所示。在Et₂AlCl助催化剂作用下, 钒(III)配合物**2a**、**2b**和**3**可催化乙烯与1-己烯共聚($Al/V = 4000$, 三氯乙酸乙酯(ETA)/V = 500, $P_{\text{乙烯}}$ (乙烯压力) = 0.1 MPa, [1-己烯] = 0.2 mol L⁻¹, $t = 10$ min)。如图S1(b)所示, 钒(III)配合物**2a**的催化活性可达6150 kg mol⁻¹ h⁻¹, 得到的共聚物中1-己烯结构单元含量为4.4%(mol), M_w 为18.4 kg mol⁻¹, PDI为1.9。共聚过程中乙烯的竞聚率(r_E)为12.3, 1-己烯的竞聚率(r_H)为

图1 含NHC配体的钒(III)配合物、含N^N双齿配体的钒(III)配合物和含O^O双齿配体的钒(III)配合物的化学结构^[27-32]

Figure 1 Chemical structure of vanadium(III) complexes containing NHC ligands, N^N bidentate ligands, and O^O bidentate ligands^[27-32]

0.16^[30]. 在相同条件下, 含有大位阻配体的钒配合物**2b**催化活性为 $7680 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 但 r_E 为42.2, r_H 为0.09, 得到的共聚产物中1-己烯结构单元含量降低至3.5%(mol), M_w 提高至 28.6 kg mol^{-1} , PDI为1.9. 实验结果表明: 大位阻取代基不利于乙烯与1-己烯的无规共聚反应^[29]. 两个吡啶亚胺配体与钒(III)配位得到的配合物**3**的催化活性降低至 $2400 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 1-己烯插入率降低至2.0%(mol), r_E 增大至64.7, r_H 减小至0.05, 更不利于乙烯与1-己烯的无规共聚反应, 但共聚产物的 M_w 提高至 45.8 kg mol^{-1} ^[29].

吡咯二亚胺配体与 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 反应时, 只有1个亚胺氮原子与钒(III)配位, 形成钒(III)配合物**4a~4e**, 如图1所示^[29]. 以 Et_2AlCl 为助催化剂, ETA为活化剂, 配合物**4a~4e**催化乙烯与1-己烯共聚, 催化活性可达 $7450 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 配体的结构对共聚活性和1-己烯结构单元插入率有较大影响, 如图S1(c)所示, 在相同聚合条件下, 催化活性随着配体空间位阻的增大而提高, 但共聚产物中1-己烯结构单元含量降低; 在苯环的对位引入供电子的甲基导致催化活性和共聚物中1-己烯结构单元含量均降低; 在与氮原子相连的苯环上引入5个氟原子使催化活性略有提高, 但共聚产物中1-己烯结构单元含量大幅降低. 以**4c**为主催化剂, 当聚合反应温度从 25°C 提高到 75°C 时, 催化活性在 50°C 时达到最大值, 共聚产物中1-己烯的含量随着聚合温度的升高而增加; 在聚合温度为 75°C 时, 催化活性为 $3380 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚产物中1-己烯的含量为16.1%(mol)(聚合体系中1-己烯浓度为 0.6 mol L^{-1}), 说明钒配合物**4c**具有一定的热

稳定性. 然而, 随着聚合温度的升高, 共聚产物的分子量从 20.7 kg mol^{-1} (聚合温度为 25°C)明显下降到 3.2 kg mol^{-1} (聚合温度为 75°C)^[29]. 配合物**3**和**4**为主催化剂催化乙烯与1-己烯共聚时, 由于 r_H 低($r_H = 0.01 \sim 0.10$), 得到共聚物中不含3个1-己烯结构单元相连的HHH序列, 2个1-己烯结构单元相连的EHH序列的含量也很低; r_E 高($r_E = 40.2 \sim 64.1$), 共聚产物中EEE序列含量高达85%~91%. 通过改变配体结构可以调控两种单体的竞聚率, 如图S1(d)所示, 随着配体空间位阻的增大, r_E 增加, r_H 降低; 在配体上引入吸电子取代基也会使 r_E 增加, r_H 降低^[29].

1.2.2 含O^O双齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

在助催化剂 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 作用下, 含乙酰丙酮配体的钒(III)配合物**5**和**6**(图1)催化乙烯与丙烯共聚得到高分子量乙烯-丙烯共聚物($\text{Al/V} = 40$, $\text{ETA/V} = 4$, $\text{P/E} = 1$, $T = 22^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$)^[31]. 空间位阻小的钒(III)配合物**5a**和**6**的催化活性(分别为 1960 和 $1980 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)略高于空间位阻大的钒(III)配合物**5b**的催化活性($1244 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 如图S1(e)所示. 在配体上引入吸电子的三氟甲基得到的钒(III)配合物**5c**的催化活性($1600 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)略低于**5a**的催化活性. 采用钒(III)配合物**5**和**6**为主催化剂得到的共聚物中, 丙烯结构单元含量在43%(mol)~48%(mol)范围内, 配体结构对共聚组成的影响不大. 采用含大位阻配体的钒(III)配合物**5b**为主催化剂得到的乙烯-丙烯共聚物的 M_w 高达 1265 kg mol^{-1} , 高于采用**5a**、**5c**和**6**为主催化剂得到的

乙烯-丙烯共聚物的 M_w (702~801 kg mol⁻¹), 如图S1(f)所示. 所得共聚物的分子量分布相差不大, PDI约为2.2~2.5. 助催化剂结构对该类配合物的催化性能也有明显影响, 采用Et₂AlCl为助催化剂时, 4种配合物的催化活性为1492~2336 kg mol⁻¹ h⁻¹, 略高于采用Et₃Al₂Cl₃为助催化剂的催化活性, 但共聚产物的丙烯含量(35%(mol)~41%(mol))和 M_w (218~290 kg mol⁻¹)均降低^[31].

对于含有O^O双齿配体的钒(III)配合物7(图1), 苯酚邻位含有大位阻叔丁基的钒(III)配合物7c的催化活性(5340 kg mol⁻¹ h⁻¹)和苯酚邻位含有大位阻苯基的钒(III)配合物7d的催化活性(4260 kg mol⁻¹ h⁻¹)远高于苯酚邻位没有取代基的钒(III)配合物7a的催化活性(1260 kg mol⁻¹ h⁻¹)(助催化剂: Et₂AlCl, Al/V=4000; ETA/V = 300, $P_{\text{乙烯}}$ = 0.1 MPa, [1-己烯] = 0.2 mol L⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10$ min), 如图S1(g)所示. 在苯酚的邻位引入吸电子的氟原子(7b)使催化活性略有降低, 在苯酚的对位上引入给电子基团(7e~7g)使催化活性和1-己烯插入率均降低, 共聚产物的分子量略有增加^[32]. 对于含有2个O^O双齿配体的钒(III)配合物8, 由于配体的空间位阻过大, 与含有1个O^O双齿配体的钒(III)配合物7相比, 催化活性和1-己烯插入率都大幅降低. 例如, 配合物7c的催化活性是配合物8c催化活性的2.5倍, 采用配合物7c制备的乙烯/1-己烯共聚物中1-己烯结构单元含量(3.8%(mol))是采用配合物8c制备的乙烯/1-己烯共聚物中1-己烯结构单元含量的1.8倍. 如图S1(h)所示, 采用含有2个O^O双齿配体的钒(III)配合物8所得共聚物的分子量高于只含有1个O^O双齿配体钒(III)配合物7所得的共聚产物的分子量^[32]. 以7c为主催化剂, 当聚合温度从25°C提高到70°C时, 催化活性略有下降, 从5340 kg mol⁻¹ h⁻¹降低到4680 kg mol⁻¹ h⁻¹, 说明该类催化剂具有一定的热稳定性. 此外, 共聚产物中1-己烯含量从2.1%(mol)增加到4.2%(mol), 说明提高反应温度有利于共聚单体的配位与插入^[32].

1.2.3 含N^O双齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

含氮原子的配体可以通过V-N配位键稳定钒的高氧化态, 氧负离子配体可以与钒形成共价键稳定活性中心^[11,33]. 含有 β -酮亚胺配体的钒(III)配合物9a~9e(图2)能够催化乙烯与1-己烯共聚(助催化剂: Et₂AlCl, Al/V=3000, ETA/V = 300, $P_{\text{乙烯}}$ = 0.1 MPa, [1-己烯] = 0.27 mol L⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10$ min)得到分子量高(M_w = 138~182 kg mol⁻¹)、分子量分布窄(PDI = 2.2~2.3)的乙

烯/1-己烯共聚物, 如图S2(a)和(b)所示^[34]. 配体中R¹取代基为苯基、R取代基为CH₃或CF₃时, 钒(III)配合物9a和9d的催化活性(分别为5820和5520 kg mol⁻¹ h⁻¹)高于其他钒(III)配合物的催化活性, 但略低于VCl₃·3THF的催化活性(6000 kg mol⁻¹ h⁻¹). 配体结构对共聚产物中1-己烯结构单元含量影响不大, 相同条件下采用9a~9e为主催化剂催化乙烯与1-己烯共聚得到的产物中, 1-己烯结构单元含量在4.9%(mol)~5.3%(mol), 比采用VCl₃·3THF为主催化剂制备的共聚物中1-己烯结构单元含量高1.3~1.5倍, 说明引入 β -酮亚胺配体可提高1-己烯在共聚过程中的插入率^[34].

在Et₂AlCl助催化剂作用下, 含水杨醛亚胺配体的钒(III)配合物10a~10f(图2)催化乙烯与1-己烯共聚(助催化剂: Et₂AlCl, Al/V=4000, ETA/V = 300, $P_{\text{乙烯}}$ = 0.1 MPa, [1-己烯] = 0.27 mol L⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10$ min)的催化活性为5700~6840 kg mol⁻¹ h⁻¹, 得到的共聚物中1-己烯结构单元含量为3.5%(mol)~4.0%(mol), M_w 为33~46 kg mol⁻¹, PDI为1.9~2.5^[35]. 如图S2(c)和(d)所示, 在苯酚基团邻位引入大位阻的叔丁基, 得到的配合物10f催化活性比配合物10d催化活性略低, 但共聚产物的 M_w 提高至60 kg mol⁻¹^[35]. 对于含有2个水杨醛亚胺配体的钒(III)配合物11a~11f(图2), 配体结构对催化性能的影响规律与10a~10f不同^[35]. 如图S2(e)所示, 在与氮原子相连的苯环上引入大位阻取代基有利于提高催化活性: 11d(8820 kg mol⁻¹ h⁻¹) > 11c(5220 kg mol⁻¹ h⁻¹) > 11a(3180 kg mol⁻¹ h⁻¹), 主要因为大位阻的取代基促使THF分子和Cl原子处于对位的构型. 大位阻取代基的引入对1-己烯的插入率和共聚产物的分子量及分子量分布影响不大(图S2(f)), 以11a、11c和11d为主催化剂制备的乙烯与1-己烯的共聚物中, 1-己烯结构单元含量在3.1%(mol)~3.3%(mol)范围内, 共聚物的 M_w 为28~36 kg mol⁻¹, PDI为2.0~2.3. 在与氮原子相连苯环的对位引入吸电子的CF₃基团可使活性明显提高至7800 kg mol⁻¹ h⁻¹, 1-己烯的插入率(4.6%(mol))略有提高, 同时吸电子基团的引入会加快链转移反应和链终止反应, 使聚合产物的 M_w 大幅降低至4.8 kg mol⁻¹. 由于过大的空间位阻完全阻碍了单体的配位与插入, 在苯酚基团的邻位和与氮原子相连的苯环邻位均引入大位阻取代基得到的钒(III)配合物11f对乙烯与1-己烯共聚没有催化活性^[35].

在助催化剂Et₂AlCl作用下, 含水杨醛亚胺配体的钒(III)配合物10a、含 β -酮亚胺配体的钒配合物9d和12

图2 含N[^]O双齿配体的钒(III)配合物、含P[^]O双齿配体的钒(III)配合物和含P[^]S双齿配体的钒(III)配合物化学结构^[33-40]
 Figure 2 Chemical structure of vanadium(III) complexes containing N[^]O, P[^]O and P[^]S bidentate ligand^[33-40]

(图2)还可催化乙烯与丙烯配位共聚, 得到分子量分布窄的乙烯-丙烯共聚物^[36]. 相同聚合条件下($\text{Al/V} = 3000$, $\text{ETA/V} = 500$, $\text{P/E} = 0.43$, $T = 35^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ min}$), 3种催化剂催化乙烯与丙烯共聚的催化活性在 $12600 \sim 14800\text{ kg mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 范围内. 由于丙烯的体积比1-己烯小, 配合物**9d**、**10a**和**12**催化乙烯与丙烯共聚的催化活性要高于其催化乙烯与1-己烯共聚的催化活性. 配体结构对所得乙烯-丙烯共聚物的丙烯结构单元含量(6.2%(mol)~7.4%(mol))、分子量($M_w = 28.6 \sim 31.7\text{ kg mol}^{-1}$)和分子量分布($\text{PDI} = 1.9 \sim 2.0$)影响不大^[36]. 配体结构主要影响共聚产物的序列结构, 钒(III)配合物**9d**催化乙烯与丙烯共聚得到的共聚物中丙烯头-头和尾-尾插入的序列含量最低, 长的亚乙基序列含量高, 乙烯和丙烯结构单元的无规序列含量低^[36].

在水杨醛亚胺配体的氮原子上引入咪唑或噻唑基团, 得到钒(III)配合物**13a**~**13d**(图2), 咪唑或噻唑基团

上的N原子和S原子不与钒配位^[37]. 如图S2(g)和(h)所示, 与N原子相连取代基为苯基的**10a**相比, 在N原子上引入咪唑基团或噻唑基团得到的钒(III)配合物**13a**~**13d**催化乙烯与1-己烯共聚(助催化剂: Et_2AlCl , $\text{Al/V} = 4000$, $\text{ETA/V} = 300$, $[1\text{-己烯}] = 0.27\text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10\text{ min}$)时, 催化活性明显降低($1620 \sim 3900\text{ kg mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$). 得到的共聚物中, 1-己烯结构单元含量(2.7%(mol)~3.7%(mol))变化不大, 共聚物的分子量($M_w = 37 \sim 59\text{ kg mol}^{-1}$)略有提高, 分子量分布($\text{PDI} = 2.3 \sim 2.6$)变化不大^[37]. 含噻唑基团的配合物**13a**~**13c**的催化活性高于含咪唑基团配合物**13d**的催化活性, 苯酚基团邻位为小位阻氢原子的配合物**13a**和**13c**的催化活性高于苯酚基团邻位为大位阻叔丁基的配合物**13b**的催化活性. **13c**催化乙烯与1-己烯得到的共聚物分子量低于**13a**、**13b**和**13d**为主催化剂得到的共聚物分子量^[37]. 当聚合反应温度从 25°C 提高到 50°C 时, **13c**的催化活性从3900提高

到 $6180 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚产物的1-己烯含量从2.7%(mol)提高到5.2%(mol), 说明提高聚合反应温度有利于提高催化活性和共聚单体插入率, 但共聚产物的 M_w 从37降低到 12 kg mol^{-1} [37]. 与钒(III)配合物**13**相似, 亚胺-苯酚配体中引入噻唑基团后, 噻唑基团上的硫原子也不与钒配位, 仅氮原子和氧原子与钒配位, 形成钒(III)配合物**14**. **14**/MAO催化体系催化乙烯与1-己烯共聚($\text{Al/V} = 500$, $P_{\text{乙烯}} = 0.5 \text{ MPa}$, $[\text{1-己烯}] = 1.61 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 15 \text{ min}$), 催化活性为 $762 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚产物中1-己烯结构单元含量为4.0%(mol)[38].

以 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 为助催化剂, 含 $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ 双齿配体的钒(III)配合物**15**和**16**(图2)可催化乙烯和丙烯共聚($\text{Al/V} = 20$, $\text{P/E} = 2$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$), 含有2个氨基苯酚类配体的配合物**16**的催化活性($1272 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)明显高于含有3个氨基苯酚类配体配合物**15**的催化活性($216 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$). 这是因为含3个氨基酚配体的配合物**15**的空间位阻过大, 导致主催化剂与助催化剂反应速率变慢, 形成活性中心速率变慢. 空间位阻小的配合物**16**催化乙烯与丙烯共聚可得到丙烯结构单元含量为37.5wt%, M_w 为 670 kg mol^{-1} 的乙烯-丙烯共聚物[33].

1.2.4 含 $\text{O}^{\wedge}\text{P}$ 或 $\text{S}^{\wedge}\text{P}$ 双齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

磷原子比氮原子的给电子能力更强, 更能够稳定钒活性中心, 含有磷原子配位的钒配合物热稳定性好. 如图2所示的含有 $\text{O}^{\wedge}\text{P}$ 配体的钒(III)配合物**17a**~**17g**在 70°C 下催化乙烯聚合时仍具有较高催化活性, 具有较好的热稳定性[39]. **17a**~**17g**催化乙烯与1-己烯共聚时, **17f**的催化活性最高, 可达 $5340 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (助催化剂: Et_2AlCl , $\text{Al/V} = 4000$, $\text{ETA/V} = 300$, $P_{\text{乙烯}} = 0.1 \text{ MPa}$, $[\text{1-己烯}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$), 共聚产物中1-己烯结构单元含量为1.7%(mol), M_w 为 67 kg mol^{-1} . 如图S2(i)和(j)所示, 苯酚基团的邻位和对位取代基的空间位阻和供电子性减小使催化活性降低, 几种配合物催化活性的大小顺序为: **17a**($840 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$) < **17c**($1980 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$) < **17d**($2580 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), **17e**($2340 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$) < **17f**($4560 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 且共聚产物中1-己烯的插入率降低: **17a**(3.8%(mol)) > **17c**(3.1%(mol)) > **17d**(2.9%(mol)), **17e**(3.0%(mol)) > **17f**(2.5%(mol))[30]. 以**17f**为主催化剂, 当聚合温度从 25°C 提高到 50°C 时, 催化活性从4560提高到 $5100 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 1-己烯插入率从2.5%(mol)提高到3.5%(mol). 若用供电子性更强的硫原子取代氧原子, 则得到含有 $\text{S}^{\wedge}\text{P}$ 双齿配体的

钒(III)配合物**18**[40]. 在 Et_2AlCl 作用下, 配合物**18**可催化乙烯与1-己烯共聚($\text{Al/V} = 4000$, $\text{ETA/V} = 300$, $P_{\text{乙烯}} = 0.1 \text{ MPa}$, $[\text{1-己烯}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$). **18a**和**18b**的催化活性相差不大, 分别为4680和 $4440 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 高于含有 $\text{O}^{\wedge}\text{P}$ 双齿配体的钒(III)配合物**17a**($840 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)和含有 $\text{O}^{\wedge}\text{O}$ 双齿配体的钒(III)配合物**7a**($1260 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)的催化活性. 采用**18a**为主催化剂制备的乙烯与1-己烯共聚物中1-己烯结构单元含量(4.0%(mol))与采用**17a**和**7a**制备的共聚物中1-己烯结构单元含量(分别为3.8%(mol)和3.9%(mol))相差不大. **18a**/ Et_2AlCl 催化体系催化乙烯与1-己烯共聚时, r_E 为28.8, r_H 为0.14, 低于**18b**/ Et_2AlCl 催化体系催化乙烯与1-己烯共聚时的单体竞聚率($r_E=42.1$, $r_H=0.18$), 说明采用**18b**/ Et_2AlCl_2 催化体系时单体均聚的倾向性大, 易生成序列聚乙炔链段[40]. 配合物**18a**具有较好的热稳定性, 当聚合温度为 70°C 时, 其催化活性($4440 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)与聚合温度为 25°C 时的催化活性($4680 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)相差不大, 但共聚产物的 M_w 随着聚合温度的升高而明显降低(由51降低到 17 kg mol^{-1})[40].

1.3 含三齿配体钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

1.3.1 含 $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 三齿配体钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

负载的含吡啶二亚胺配体的钒(III)配合物**19**(图3)催化乙烯与1-己烯共聚时, 催化活性为 $0.52 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚产物中1-己烯结构单元含量为1.2%(mol)(助催化剂: 三异丁基铝, $P_{\text{乙烯}} = 1 \text{ MPa}$, $\text{Al/V} = 500$, $[\text{1-己烯}] = 2.7 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$)[41]. 在 Me_2AlCl 作用下, 含 $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 三齿配体的钒(III)配合物**20**(图3)催化乙烯与丙烯共聚, 在 $\text{Al/V}=2500$ 高助催化剂和 $\text{ETA/V}=300$ 高活化剂用量条件下, 催化活性达到 $16670 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚产物的 M_w 为 205 kg mol^{-1} , PDI为2.8, 但共聚物中丙烯结构单元含量仅为2.8%(mol)[42].

1.3.2 含 $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{P}$ 或 $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ 三齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

在吡咯亚胺配体基础上引入1个含磷原子或硫原子的基团, 可得到 $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{P}$ 或 $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ 三齿配体. 该类配体与 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 反应得到含 $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{P}$ 或 $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ 三齿配体的钒(III)配合物**21**和**22**, 如图3所示[30]. 以 Et_2AlCl 为助催化剂, 配合物**21**和**22**催化乙烯与1-己烯共聚的催化活性分别为5250和 $5700 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($\text{Al/V} = 4000$, ETA/V

图3 含三齿配体的钒(III)配合物和含四齿配体的钒(III)配合物化学结构^[30,41-43]

Figure 3 Chemical structure of vanadium(III) complexes containing tridentate and tetradentate ligands^[30,41-43]

$V = 500$, $P_{\text{乙烯}} = 0.1 \text{ MPa}$, $[1\text{-己烯}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $t = 10 \text{ min}$), 略低于不含硫和磷原子配位的钒(III)配合物 $2a$ 的催化活性($6150 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 但共聚产物中1-己烯结构单元含量(21 : $4.8\%(\text{mol})$; 22 : $5.4\%(\text{mol})$)略高于钒(III)配合物 $2a$ 制备的共聚物1-己烯结构单元含量($4.4\%(\text{mol})$)。当共聚体系中1-己烯的浓度为 0.6 mol L^{-1} 时, 采用 21 为主催化剂可制备1-己烯结构单元含量为 $22.5\%(\text{mol})$ 的乙烯与1-己烯的共聚物, 催化活性仍能够达到 $3150 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ^[30]。

1.4 含四齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

含桥连的吡咯亚胺四齿配体的钒(III)配合物 23 (图3)可催化乙烯与1-己烯共聚(助催化剂: Et_2AlCl , $\text{Al/V} = 4000$, $\text{ETA/V} = 500$, $P_{\text{乙烯}} = 0.1 \text{ MPa}$, $[1\text{-己烯}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $t = 10 \text{ min}$), 其中 $23a$ 的催化活性为 $3300 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $23b$ 没有催化活性, 说明增加配体的齿数不利于提高催化活性^[30]。含有 $\text{O}^-\text{N}^+\text{N}^+\text{O}^-$ 四齿配体的钒(III)配合物 24 在催化乙烯与1-己烯共聚时(助催化剂: EtAlCl_2 , $\text{Al/V} = 10$, $P_{\text{乙烯}} = 0.2 \text{ MPa}$, $[1\text{-己烯}] = 0.85 \text{ mol L}^{-1}$, $t = 30 \text{ min}$), 催化活性仅为 $120 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 得到的共聚产物中1-己烯结构单元含量为 $7.4\%(\text{mol})$, 共聚产物的 M_w 为 71 kg mol^{-1} , PDI为 1.7 ^[43]。

2 钒(IV)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

与钒(III)配合物相比, 钒(IV)配合物更稳定, 采用钒(III)化合物制备配合物, 有时会通过歧化反应得到钒(IV)配合物。与钒(III)配合物相似, 钒(IV)配合物催化烯烃配位聚合时通常以 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 和 Et_2AlCl 为助催化剂。

钒(IV)配合物的催化活性取决于配体的结构, 一般情况下, 钒(IV)配合物的催化活性低于钒(III)配合物的催化活性。在催化乙烯与丙烯共聚时, 钒(IV)配合物能够得到高丙烯含量的共聚物。

2.1 含单齿胺配体的钒(IV)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

以 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 为助催化剂, 含单齿胺配体的钒(IV)配合物 25 和 26 (图4)可催化乙烯与丙烯共聚^[44]。在相同条件下, 氮原子上含异丙基取代基的配合物 25 的催化活性($860 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)高于氮原子上含环己基取代基的配合物 26 的催化活性($330 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 共聚产物的 M_w 高达 2293 kg mol^{-1} , 丙烯结构单元含量为 $19.8\%(\text{mol})$ ^[44]。在胺配体上引入苯环和含硅取代基得到钒(IV)配合物 27 (图4)^[45], 配合物 $27/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 催化体系催化乙烯与丙烯共聚($\text{Al/V} = 50$, $\text{P/E} = 5$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$)的催化活性为 $205 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 低于配合物 $25/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 和配合物 $26/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 催化体系的催化活性, 但得到的共聚物中丙烯结构单元含量提高至 $45\%(\text{mol})$ 。乙烯与丙烯两种结构单元无规分布在聚合物分子链上, 与相近丙烯结构单元含量的工业乙丙橡胶产品的微观结构类似^[45]。

在助催化剂 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 作用下, 图4所示的含 $\text{V}=\text{N}$ 双键的亚胺钒(IV)配合物 $28\sim 32$ 催化乙烯与丙烯共聚(助催化剂: Et_2AlCl , $\text{Al/V} = 500$, $\text{ETA/V} = 10$, $\text{P/E} = 4$, $T = 20^\circ\text{C}$), 催化活性为 $400\sim 2100 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ^[46]。在 P/E 单体摩尔比为4时, 共聚产物中丙烯结构单元含量仅为 $4.2\%(\text{mol})\sim 13.7\%(\text{mol})$ 。因为吸电子取代基使活性中心电子密度降低, 单体更容易配位插入进行链增长, 在共聚反

图4 钒(IV)配合物的化学结构^[33,44-52]Figure 4 Chemical structure of vanadium(IV) complexes^[33,44-52]

应初始阶段($t = 1.5$ 、 2 min), 含有吸电子取代基的钒(IV)配合物**30**($1840 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)和**32**($1970 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)的催化活性略高于含供电子取代基的钒(IV)配合物**29**($1630 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)和**31**($1620 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)。当亚氨基不变时, 含活泼氢的二甲基胺配位的亚胺钒(IV)配合物**28**的催化活性低于不含活泼氢的吡啶配位的亚胺钒(IV)配合物**29**和二甲基苯基膦配位的亚胺钒(IV)配合物**31**。因为吡啶和二甲基苯基膦配体在聚合过程中距离活性中心较远, 不影响单体的配位与插入, 采用配合物**29**和**31**为主催化剂时, 催化活性、共聚产物的共聚组成、分子量和分子量分布相差不大^[46]。钒(IV)配合物**29**~**31**也可以催化乙烯与1-辛烯共聚(助催化剂: $\text{Al/V} =$

500 , $\text{ETA/V} = 10$, $1\text{-辛烯/E} = 4$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 2\sim 4$ min), 催化活性在 $840\sim 1160 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 范围内, 得到的共聚物中1-辛烯结构单元含量为 $6.5\%(\text{mol})\sim 9.0\%(\text{mol})$, M_w 为 $64\sim 97 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI 为 $2.1\sim 2.6$ ^[46]。因为1-辛烯与含大位阻配体活性中心之间的空间排斥作用阻碍1-辛烯的配位与插入, 具有大位阻亚胺取代基的钒(IV)配合物**30**催化乙烯与1-辛烯共聚时1-辛烯的插入率($6.7\%(\text{mol})$)低于钒(IV)配合物**29**的1-辛烯的插入率($9.0\%(\text{mol})$)^[46]。以配合物**29**为主催化剂, 可催化乙烯和不同的 α -烯烃共聚(助催化剂: Et_2AlCl , $\text{Al/V} = 500$, $\text{ETA/V} = 10$, 共聚单体/ $\text{E} = 4$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 4$ min), 共聚单体体积越大, 催化活性越低, 采用不同共聚单体时催化活性

的顺序为: 4-甲基-1-戊烯($660 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$) < 1-辛烯($1160 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$) < 1-己烯($1680 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$) < 丙烯($2097 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 得到的共聚物中 α -烯烃结构单元含量也依次降低: 4-甲基-1-戊烯(4.7%(mol)) < 1-辛烯(9.0%(mol)) < 1-己烯(11.2%(mol)) < 丙烯(13.7%(mol))^[46].

2.2 含双齿配体的钒(IV)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

含桥连双胺配体的钒(IV)配合物**33**(图4)催化乙烯与丙烯共聚时, 催化活性仅为 $78 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 远低于含非桥连胺配体的钒(IV)配合物**27**的催化活性($205 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 得到的共聚物中丙烯结构单元含量(32%(mol))也低于采用配合物**27**制备的共聚物中丙烯结构单元含量(45%(mol)), 由此可见, 将胺类配体中2个氮原子桥连后催化活性和丙烯插入率均降低^[45].

羟基喹啉亚胺与 $\text{VO}(\text{OPr})_3$ 反应时, 钒(V)被还原, 得到钒(IV)配合物**34**(图4)^[47]. 配合物**34**在 Et_2AlCl 助催化作用下催化乙烯与1-己烯共聚($\text{Al/V} = 3000$, $\text{ETA/V} = 7200$, $P_{\text{乙}} = 0.8 \text{ MPa}$, $[1\text{-己烯}] = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$), 催化活性可达 $9860 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 得到的共聚物中1-己烯结构单元含量为3.4%(mol), 共聚产物的分子量较高($M_w = 320 \text{ kg mol}^{-1}$), 分子量分布较宽($\text{PDI} = 3.7$)^[47].

在助催化剂 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 作用下, 氨基苯酚钒(IV)配合物**35**(图4)催化乙烯与丙烯共聚物反应($\text{Al/V} = 20$, $\text{P/E} = 2$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$), 含有供电子取代基的配合物**35a**的催化活性($222 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)高于含有吸电子取代基的配合物**35b**($189 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 采用配合物**35a**制备的共聚物中丙烯结构单元含量(24.1%(mol))高于采用配合物**35b**制备的共聚物(21.8%(mol))^[33].

在助催化剂 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 作用下, 8-(苯基氨基)萘-1-磺酸钒(IV)配合物**36**(图4)催化乙烯与丙烯的共聚($\text{Al/V} = 40$, $\text{ETA/V} = 10$, $\text{P/E} = 2$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$), 催化活性可达 $78.4 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚产物中丙烯结构单元含量高, 可达37.3%(mol)~49.4%(mol). 采用配合物**36**为主催化剂时, 无论是催化活性还是丙烯插入率都高于 VOCl_3 为主催化剂时^[48].

2当量的 β -酮亚胺与 $\text{VOCl}_2 \cdot \text{THF}$ 反应可生成含有2个 β -酮亚胺配体的钒(IV)配合物**37**(图4). 在 Et_2AlCl 助催化作用下, 配合物**37**催化乙烯与1-己烯共聚($\text{Al/V} = 2000$, $\text{ETA/V} = 300$, $P_{\text{乙}} = 0.1 \text{ MPa}$, $[1\text{-己烯}] =$

0.27 mol L^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$), 催化活性为 $1680 \sim 2160 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 低于含有相同配体的钒(III)配合物; 得到的共聚物中1-己烯结构单元含量为3.3%(mol)~3.8%(mol), 略高于含有相同配体的钒(III)配合物催化乙烯与1-己烯共聚得到的共聚物1-己烯结构单元含量(2.3%(mol)~3.3%(mol))^[49].

2.3 含四齿配体的钒(IV)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

与含四齿配体的钒(III)配合物相似, 配体齿数增加到4后, 钒(IV)配合物的催化活性也有所降低. 含有 $\text{O}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ 四齿配体的钒(IV)配合物**38a**和**38b**(图4)催化乙烯与1-辛烯共聚时(助催化剂: $\text{Al}(\text{tBu})_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $P_{\text{乙}} = 0.5 \text{ MPa}$, $[1\text{-辛烯}] = 0.38 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$), 催化活性分别为130和 $20 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 得到的共聚产物中1-辛烯结构单元含量分别为2.1%(mol)和4.4%(mol), 说明配体空间位阻的增加不利于1-辛烯的配位与插入^[50]. 值得注意的是, 该类配合物催化乙烯与1-辛烯共聚得到的共聚分子量高, 分子量分布窄(配合物**38a**: $M_w = 986 \text{ kg mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1.4$; 配合物**38b**: $M_w = 1188 \text{ kg mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 2.0$)^[50]. 在 EtAlCl_2 作用下, 含四齿SALEN配体的钒(IV)配合物**39a**可催化乙烯与1-辛烯共聚($\text{Al/V} = 129$, $P_{\text{乙}} = 0.5 \text{ MPa}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$), 催化活性为 $5 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 得到的共聚物中1-辛烯结构单元含量为6.3%(mol)^[51]. 具有类似结构的桥连 β -酮亚胺钒(IV)配合物**39b**和**39c**在相同条件下催化乙烯与1-辛烯共聚, 催化活性分别为36和 $6 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 得到的共聚物中1-辛烯结构单元含量分别为5.4%(mol)和5.3%(mol)^[51]. 含 $\text{O}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{O}$ 四齿配体的钒(IV)配合物**40**催化乙烯与1-辛烯共聚催化活性高于含 $\text{O}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ 四齿配体的钒(IV)配合物**38**和**39**^[52]. 在相同聚合条件下($\text{Al/V} = 600$, $P_{\text{乙}} = 0.5 \text{ MPa}$, $[1\text{-辛烯}] = 0.19 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$), **40a**/ EtAlCl_2 催化体系的催化活性($1524 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)略低于**40b**/ EtAlCl_2 催化体系($1884 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), **40b**/ EtAlCl_2 催化体系催化乙烯与1-辛烯共聚得到的共聚物中1-辛烯结构单元含量为3.5%(mol)^[52].

3 钒(V)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

钒的最高价态为+5价, 但钒(V)不稳定, 容易被还原为钒(IV), 通常需要强给电子配体稳定钒(V). 钒(V)配合物在催化乙烯与 α -烯烃共聚时催化活性高, 得到

的共聚物分子量高。催化活性、共聚产物的分子量以及产物的共聚组成受配体结构的影响很大,含多齿配体的钒(V)配合物虽然催化活性高,但共聚产物中 α -烯烃结构单元的含量不高。

3.1 含单齿配体的钒(V)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

3.1.1 含单齿NHC配体的钒(V)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

NHC配体可以稳定高价态过渡金属,如NHC与三氯氧钒(V)的配位可以得到稳定的钒(V)配合物 $35^{[53,54]}$,这些配合物对空气不敏感,具有储存和操作上的优势。在助催化剂 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 作用下,含不同NHC配体的钒(V)配合物 $35\text{a}\sim 35\text{d}$ 能够催化乙烯与丙烯的配位共聚反应(图5) $^{[54]}$ 。由于NHC配体的电子效应和空间位阻的差异,4种配合物达到最高活性所需助催化剂的量不同。氮原子上含有2,6-二异丙基苯基的配合物 35c (Al/V=200时催化活性最高,为 $36\text{ kg mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$)要比配合物 35b (Al/V=30时催化活性最高, $31\text{ kg mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$)和配合物 35d (Al/V=125时催化活性最高, $38\text{ kg mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$)需要更多的助催化剂(P/E = 3, $T = 45^\circ\text{C}$, $t = 30\text{ min}$)。采用 35a 制备的共聚物中丙烯结构单元含量最低,为25%(mol);采用 35b 和 35d 制备的共聚物中丙烯结构单元含量最高,达到35%(mol),如图5(a)所示 $^{[54]}$ 。大配体位阻可以使链终止和链转移反应减慢,得到高分子量共聚物。以 35a 、 35b 和 35c 为主催化剂,得到的乙丙共聚物分子量

分别为552、1007和1427 kg mol^{-1} ,分子量分布较窄(图5(b))。由于配体空间位阻的作用,配合物 35c 还可实现乙烯与丙烯的拟活性聚合,因此可通过延长反应时间提高共聚产物分子量,得到 M_w 高达1612 kg mol^{-1} 的超高分子量乙丙橡胶 $^{[27]}$ 。 $35\text{b}/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 和 $35\text{c}/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 催化体系催化乙烯与丙烯共聚时,乙烯的竞聚率 r_E 与丙烯的竞聚率 r_P 的乘积 $r_E \times r_P$ 为0.8,得到的乙烯/丙烯共聚物为无规共聚物 $^{[27]}$ 。

3.1.2 亚胺钒(V)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

以亚胺钒(V)配合物 36 、 37 (图6)为主催化剂时,配体的电子效应和空间位阻效应影响催化活性和共聚物的共聚组成 $^{[55]}$ 。钒(V)配合物 36b 的催化活性($1688\text{ kg mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$)高于配合物 36a ($1308\text{ kg mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$),助催化剂: $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, Al/V = 18.5, 丙烯在0.17 MPa下保持15 min后关闭,加入乙烯,压力0.38 MPa, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ min}$),采用配合物 36b 制备的共聚物中丙烯结构单元含量(28%(mol))略高于采用配合物 36a 制备的共聚物(25%(mol)),说明在亚胺基苯环的邻位引入吸电子取代基有利于提高催化活性和丙烯插入率。在亚胺钒上引入酚负离子配体可提高催化活性,如配合物 37a 和 37b 的催化活性(分别为1560、1636 $\text{kg mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$)高于配合物 36a ;配合物 37c 和 37d 的催化活性(分别为1908、1944 $\text{kg mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$)高于配合物 36b ,但酚负离子的引入会使共聚产物中丙烯结构单元含量降低。采用钒(V)配合物 36 和 37 催化乙烯、丙烯和乙叉降冰片烯(ENB)三元共聚时,配体的结构对催化活性和共聚产物

图5 (网络版彩色)含NHC配体的钒(V)配合物催化乙烯与丙烯共聚。(a)催化活性和共聚产物的丙烯结构单元含量;(b)共聚产物的凝胶渗透色谱(GPC)曲线 $^{[27,54]}$

Figure 5 (Color online) Vanadium(V) complexes containing NHC ligands for copolymerization of ethylene with propylene. (a) Catalytic activity and propylene incorporation of resulting copolymer; (b) gel permeation chromatography (GPC) curves of resulting copolymers $^{[27,54]}$

图6 亚胺钒(V)配合物、含N[^]O双齿配体的钒(V)配合物、含O[^]N[^]O三齿配体的钒(V)配合物和含N[^]N[^]N三齿配体的钒(V)配合物的化学结构^[48,55-57]

Figure 6 Chemical structure of imido vanadium(V) complexes and vanadium(V) complexes containing N[^]O bidentate ligand, O[^]N[^]O tridentate ligand and N[^]N[^]N tridentate ligand^[48,55-57]

中丙烯结构单元含量的影响与乙烯-丙烯二元共聚时一致^[55]。

在亚胺钒(V)配合物36的基础上引入N[^]N双齿配体或N[^]O双齿配体,得到钒(V)配合物38~40(图6)^[55]。在Et₃Al₂Cl₃助催化剂作用下,这些配合物催化乙烯与丙烯共聚反应(Al/V=18.5, 0.4 MPa压力下保持15 min后关闭丙烯,加入乙烯,保持0.58 MPa, $T=40^{\circ}C$, $t=15$ min),催化活性为1128~1672 kg mol⁻¹ h⁻¹,低于不含双齿配体的亚胺钒配合物36b,说明双齿配体的引入使得活性中心过于稳定,催化活性降低。配合物38~40催化乙烯与丙烯共聚得到的共聚物中,丙烯结构单元含量为35%(mol)~38%(mol),高于上述单齿亚胺配体的钒(V)配合物36b的丙烯插入率(28%(mol))^[55]。

3.2 含双齿配体的钒(V)配合物和含三齿配体的钒(V)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

在助催化剂Et₃Al₂Cl₃作用下,8-(苯基氨基)萘-1-磺酸钒(V)配合物41(图6)催化乙烯与丙烯配位共聚(Al/V=40, ETA/V=10, P/E=2, $T=30^{\circ}C$, $t=30$ min)^[48],催化活性为52.8 kg mol⁻¹ h⁻¹,略低于含相同配体的钒(IV)配合物36。由于S原子的引入,配合物41在60[^]C时的催化活性明显高于VOCl₃,与配合物36活性相当。采用41/Et₃Al₂Cl₃催化体系可制备乙丙无规共聚物,丙烯插入率高

(36%(mol)~48%(mol)), M_w 为40~230 kg mol⁻¹, PDI为2.7~3.2^[48]。含O[^]N[^]O三齿配体的钒(V)配合物42催化乙烯与1-己烯共聚(助催化剂: Et₃Al₂Cl₃, Al/V=600, ETA/V=152, $P_{\text{乙烯}}=0.07$ MPa, [1-己烯]=1.6 mol L⁻¹, $T=30^{\circ}C$, $t=30$ min)具有较高的催化活性(42a: 700 kg mol⁻¹ h⁻¹, 42b: 980 kg mol⁻¹ h⁻¹),共聚产物的分子量高($M_w=717$ (42a), 637 kg mol⁻¹(42b)), 1-己烯结构单元含量高(42a: 8.1%(mol), 42b: 11.7%(mol)),但分子量分布宽, PDI分别为8.1和6.8^[56]。在助催化剂Me₂AlCl作用下,含N[^]N[^]N三齿配体钒(V)配合物43(图6)可催化乙烯、丙烯与ENB三元共聚,在单体比例E/P/ENB=5/4/1, 50[^]C下聚合1 h,催化活性达到5600 kg mol⁻¹ h⁻¹^[57]。

3.3 含芳氧基配体的钒(V)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚

Redshaw^[58]设计合成了一系列含有螯合芳氧基配体的钒(V)配合物44~55,如图7所示。这些配合物催化乙烯与丙烯共聚时具有极高的催化活性,但共聚产物中丙烯的插入率低^[59]。以碳原子相连的含有3个苯氧基配体的钒(V)配合物为双核结构(44),而以氮原子相连的含3个苯氧基配体的钒(V)配合物为单核结构(45和46)。3个钒(V)配合物均能够催化乙烯与丙烯共聚

图7 芳氧基配体的钒(V)配合物的化学结构^[59-63]

Figure 7 Chemical structure of vanadium(V) complexes containing chelated phenolate ligands^[59-63]

(Me_2AlCl 为助催化剂, $\text{Al/V} = 2500$, $\text{ETA/V} = 2500$, $\text{P/E} = 1$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 15 \text{ min}$), **44**、**45**和**46**的催化活性分别为6000、600和12400 $\text{kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。由于配体结构的影响, 钒(V)配合物**46**的催化活性远高于**45**。高活性的配合物**44**和**46**催化乙烯与丙烯共聚得到超高分子量乙烯-丙烯共聚物($M_w = 2000$ (**44**)和3010 kg mol^{-1} (**46**)), 分子量分布较窄($\text{PDI} = 2.0$ 和2.3), 但共聚产物中丙烯结构单元含量低($\sim 15\%$ (mol))^[59]。含硫桥连苯氧基配体的钒(V)配合物**47**催化乙烯与丙烯共聚时, 催化活性可达19800 $\text{kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚产物的丙烯结构单元含量仅为13%(mol); 配合物**47**具有很好的热稳定性, 当聚合温度升高到80°C时, 聚合活性可提高至72600 $\text{kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ^[60]。含有亚甲基桥连苯氧基配体的钒(V)配合物**48**和**49**催化乙烯与丙烯共聚时(Me_2AlCl 为助催化剂, $\text{Al/V} = 2500$, $\text{ETA/V} = 2500$, $\text{P/E} = 1:1$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 15 \text{ min}$), 催化活性高于含烷基桥连的苯氧基配体的钒(V)配合物**44**, 分别达到16500和19300 $\text{kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 含3个苯氧基的钒(V)配合物**49**的催化活性高于含2个苯氧基的**48**, 共聚产物的分

子量高($M_w = 1240 \sim 1390 \text{ kg mol}^{-1}$), 丙烯结构单元含量仍为 $\sim 15\%$ (mol)^[61]。桥连的四苯氧基钒(V)配合物**50~54**(图7)也可催化乙烯与丙烯共聚, 以 Me_2AlCl 为助催化剂时, 不含V-Cl键的配合物**50**、**51**、**52**、**53b**和**55**的催化活性高于 Et_2AlCl 为助催化剂时(图S3(a)), 尤其是对于含有V=O键和正丙氧基的配合物**50**、**52**和**55**, 催化活性超过100000 $\text{kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 最高达到144400 $\text{kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。对比配合物**50**和**51**的催化活性可知, 用叔丁氧基取代正丙氧基, 催化活性大幅降低。对于含有V-Cl键的配合物的**54**, **54**/ Et_2AlCl 催化体系的催化活性高于**54**/ Me_2AlCl 催化体系, 说明不同结构的主催化剂需要不同类型的助催化剂配合才能达到高催化活性。然而, 无论采用 Me_2AlCl 还是 Et_2AlCl 作为助催化剂, 所制备的乙烯-丙烯共聚物中丙烯结构单元含量都不高, 在3.8%(mol)~8.6%(mol)范围内(图S3(b))。共聚产物的分子量与助催化剂结构有关, 采用 Me_2AlCl 为助催化剂制备的共聚物的 M_w 在217~325 kg mol^{-1} 范围内, 明显高于采用 Et_2AlCl 为助催化剂制备的共聚物的 M_w (78~108 kg mol^{-1})^[62]。此外, Redshaw等人^[63]

还设计合成了系列含有杯芳烃配体的钒(V)配合物, 这些配合物催化乙烯与丙烯共聚时催化活性可达到 $107000 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 但共聚产物中丙烯结构单元含量不高(8%(mol)).

4 结论与展望

乙烯与 α -烯烃(如丙烯、1-己烯、1-辛烯等)共聚是烯烃聚合领域中的一个重要研究方向, 在烷基铝类助催化剂作用下, 不同价态的钒(+3、+4和+5价)配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚得到不同共聚组成、分子量和分子量分布的共聚物. 钒系催化剂的一大特点是催化乙烯与 α -烯烃(尤其是丙烯)共聚得到的共聚物为无规共聚物, 适合用于制备无规共聚弹性体. 尤其是钒(V)催化剂在催化乙烯与丙烯共聚制备乙丙橡胶方面具有很大优势, 是目前工业生成乙丙橡胶采用的主要催化剂. 配体结构对配合物的催化性能影响较大, 通过调节配体结构可调节钒配合物的催化活性和共聚产物的分子量及分子量分布. 更重要的是, 通过调控配体的结构还可调节共聚反应中单体的竞聚率, 钒配合物催化乙烯与丙烯共聚时乙烯的竞聚率 r_E 明显低于传统的Ziegler-Natta催化剂, 有利于降低共聚产物中长序列聚乙烯链段的含量. 在催化乙烯与1-己烯或1-辛烯共聚时, 可通过减小配体的空间位阻提高1-己烯和1-辛烯的竞聚率, 能够达到与含有第IV主族金属钛、锆、铪的配合物相当的水平. 对于钒(III)配合物, 含单齿NHC配体和双齿乙酰丙酮配体的配合物催化乙烯与丙烯共聚所制备的共聚物丙烯含量高, 含NHC配体的钒(III)配合物可制备超高分子量乙烯-丙烯共聚物; 含有 N^+N^- 、 N^+O^- 等双齿配体的钒(III)配合物催化乙烯与1-己烯共聚催化活性高, 可达 $8820 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 在配体上引入大位阻取代基会使 r_E 增加, r_H 降低; 含三齿配体的钒(III)配合物的催化活性略低于类似的含双齿配体的钒(III)配合物, 而含四齿配体的钒(III)配合物的催化活性最低. 大部分钒(IV)配合物的催化活性低于含有相同配体的钒(III)配合物, 在高丙烯用量下, 含单齿胺配体的钒(IV)配合物可催化乙烯与丙烯共聚得到高丙烯结构单元含量的乙

烯-丙烯共聚物. 含螯合芳氧基配体的钒(V)配合物催化乙烯与丙烯共聚是催化活性最高的钒配合物催化剂, 可达到 $144400 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 但共聚产物中丙烯结构单元含量低(不高于15%(mol)); 采用含单齿或双齿配体的钒(V)配合物可制备高丙烯结构单元含量的乙烯-丙烯共聚物(丙烯结构单元含量大于30%(mol)), 尤其是含NHC配体的钒(V)配合物可实现乙烯与丙烯的拟活性共聚, 制备丙烯结构单元含量高的超高分子量乙烯-丙烯无规共聚物. 与含有NHC配体的钒(III)配合物相比, 含有NHC配体的钒(V)配合物催化乙烯与丙烯共聚时得到的共聚物中无规序列含量更高, 更适用于制备无规共聚物.

综上所述, 目前报道的钒配合物催化剂在乙烯与 α -烯烃共聚方面各具特色, 尤其是在催化乙烯与丙烯无规共聚制备乙丙弹性体方面具有明显优势, 采用的聚合反应条件也与目前工业生产乙丙橡胶的聚合条件相差不大, 有望实现工业化应用. 通过引入大位阻配体得到钒配合物催化剂可有效抑制链转移和链终止反应, 在制备超高分子量乙丙橡胶方面具有明显优势, 有望进一步实现工业应用. 与钛配合物、锆配合物和铪配合物相比, 钒配合物催化剂还存在一些不足之处: 钒配合物的热稳定性还有待进一步提高, 目前报道的催化乙烯与 α -烯烃共聚的钒配合物催化剂的最高聚合温度为 80°C , 且随着聚合温度的升高, 共聚产物的分子量大幅度降低, 不能满足制备POE高温溶液聚合的要求. 综合考虑钒的价态以及配体的电子效应和位阻效应, 进一步发展先进钒配合物催化剂, 提高催化活性及共聚单体插入率, 降低助催化剂用量, 调控共聚物的分子量及其分布, 调控共聚物的序列分布, 尤其是提高催化剂的热稳定性, 从而采用钒配合物催化剂合成高性能乙烯与 α -烯烃的共聚物(如POE), 仍是该领域永恒的主题. 因此, 开发具有热稳定性的钒配合物对于其在高温溶液聚合制备聚烯烃弹性体方面的工业应用具有重要意义. 若能够开发适于钒配合物催化乙烯与 α -烯烃共聚制备共聚物的聚合工艺, 也将促进实现钒配合物催化剂的进一步工业应用.

参考文献

- 1 Noordermeer J W M. Ethylene-propylene elastomer. In: Mark H F, ed. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2002
- 2 Ravishankar P S. Treatise on EPDM. *Rubber Chem Technol*, 2012, 85: 327-349

- 3 Li B G, Zhang M X, Liu W F, et al. State-of-the-art and research progress of polyolefin-based elastomer (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2017, 36: 3135–3143 [李伯耿, 张明轩, 刘伟峰, 等. 聚烯烃类弹性体——现状与进展. *化工进展*, 2017, 36: 3135–3143]
- 4 Eagan J M, Xu J, Girolamo R D, et al. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/iPP multiblock polymers. *Science*, 2017, 355: 814–816
- 5 Phillips A M F, Suo H, Guedes da Silva M F C, et al. Recent developments in vanadium-catalyzed olefin coordination polymerization. *Coord Chem Rev*, 2020, 416: 213332
- 6 Klosin J, Fontaine P P, Figueroa R. Development of group IV molecular catalysts for high temperature ethylene- α -olefin copolymerization reactions. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2004–2016
- 7 Kaminsky W, Laban A. Metallocene catalysis. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 222: 47–61
- 8 Zhang S, Wu Y X. Controlled polymerization of olefin and its macromolecular engineering (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 590–600 [张树, 吴一弦. 烯烃可控聚合及其大分子工程. *中国科学: 化学*, 2018, 48: 590–600]
- 9 Zhang S, Zhang Z Q, Wu Y X. Progress in advanced catalyst and their use in ethylene/propylene copolymerization (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 3530–3545 [张树, 张志乾, 吴一弦. 先进催化剂及其用于乙烯/丙烯配位共聚的研究进展. *科学通报*, 2018, 63: 3530–3545]
- 10 Nomura K, Zhang S. Design of vanadium complex catalysts for precise olefin polymerization. *Chem Rev*, 2010, 111: 2342–2362
- 11 Wu J Q, Li Y S. Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 2303–2314
- 12 Gao Y, Christianson M D, Wang Y, et al. Unexpected precatalyst σ -ligand effects in phenoxyimine Zr-catalyzed ethylene/1-octene copolymerizations. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7822–7830
- 13 Han B, Liu Y, Feng C, et al. Development of group 4 metal complexes bearing fused-ring amido-trihydroquinoline ligands with improved high-temperature catalytic performance toward olefin (co)polymerization. *Organometallics*, 2021, 40: 242–252
- 14 Bariashir C, Huang C, Solan G A, et al. Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. *Coord Chem Rev*, 2019, 385: 208–229
- 15 Guo S, Fan H, Bu Z, et al. High temperature high pressure tandem polymerization of ethylene for synthesis of ethylene-1-hexene copolymers from single reactor with SNS-Cr and CGC-Ti catalysts. *Macromol React Eng*, 2015, 9: 32–39
- 16 Liu S, Motta A, Mouat A R, et al. Very large cooperative effects in heterobimetallic titanium-chromium catalysts for ethylene polymerization/copolymerization. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 10460–10469
- 17 Wang Z, Solan G A, Zhang W, et al. Carbocyclic-fused N,N,N -pincer ligands as ring-strain adjustable supports for iron and cobalt catalysts in ethylene oligo-/polymerization. *Coord Chem Rev*, 2018, 363: 92–108
- 18 Bianchini C, Giambastiani G, Rios I G, et al. Ethylene oligomerization, homopolymerization and copolymerization by iron and cobalt catalysts with 2,6-(bis-organylimino)pyridyl ligands. *Coord Chem Rev*, 2006, 250: 1391–1418
- 19 Zhang D, Zhang Y, Hou W, et al. Phosphine-iminoquinoline iron complexes for ethylene polymerization and copolymerization. *Organometallics*, 2017, 36: 3758–3764
- 20 Chen C. Designing catalysts for olefin polymerization and copolymerization: Beyond electronic and steric tuning. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 6–14
- 21 Chen Z, Brookhart M. Exploring ethylene/polar vinyl monomer copolymerizations using Ni and Pd α -diimine catalysts. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1831–1839
- 22 Wu Y X, Zhang Z Q, Zhang S, et al. Vanadium-based catalyst system for olefin polymerization (in Chinese). China Patent, CN106977633A, 2016 [吴一弦, 张志乾, 张树, 等. 一种用于烯烃聚合的钒基催化体系. 中国专利, CN106977633A, 2016]
- 23 Wu Y X, Zhang S, Hao X F, et al. Vanadium based catalyst and method for the preparation of polyolefin using same (in Chinese). China Patent, CN201710499569.0, 2017 [吴一弦, 张树, 郝小飞, 等. 一种钒系催化剂及制备烯烃聚合物的方法. 中国专利, CN201710499569.0, 2017]
- 24 Ohmiya H. N -heterocyclic carbene-based catalysis enabling cross-coupling reactions. *ACS Catal*, 2020, 10: 6862–6869
- 25 Zhang S, Wu N, Wu Y X. Highly *cis*-1,4 selective polymerization of conjugated dienes catalyzed by N -heterocyclic carbene-ligated neodymium complexes. *Chin J Polym Sci*, 2020, 38: 1305–1312
- 26 Peris E. Smart N -heterocyclic carbene ligands in catalysis. *Chem Rev*, 2018, 118: 9988–10031
- 27 Zhang S, Zhang W C, Shang D D, et al. Synthesis of ultra-high-molecular-weight ethylene-propylene copolymer via quasi-living copolymerization with N -heterocyclic carbene ligated vanadium complexes. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2019, 57: 553–561
- 28 Xu B C, Hu T, Wu J Q, et al. Novel vanadium(III) complexes with bidentate N,N -chelating iminopyrrolide ligands: Synthesis, characterization and catalytic behaviour of ethylene polymerization and copolymerization with 10-undecen-1-ol. *Dalton Trans*, 2009, (41): 8854–8863
- 29 Mu J S, Wang Y X, Li B X, et al. Synthesis of vanadium(III) complexes bearing iminopyrrolyl ligands and their role as thermal robust ethylene (co) polymerization catalysts. *Dalton Trans*, 2011, 40: 3490–3497
- 30 Mu J S, Shi X C, Li Y S. Ethylene homopolymerization and copolymerization by vanadium(III) complexes containing tridentate or tetradentate iminopyrrolyl ligands. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2011, 49: 2700–2708
- 31 Ma Y, Reardon D, Gambarotta S, et al. Vanadium-catalyzed ethylene-propylene copolymerization: The question of the metal oxidation state in

- Ziegler-Natta polymerization promoted by (β -diketonate)₃V. *Organometallics*, 1999, 18: 2773–2781
- 32 Zhang S W, Lu L P, Long Y Y, et al. Ethylene polymerization and ethylene/hexene copolymerization by vanadium(III) complexes bearing bidentate phenoxy-phosphine oxide ligands. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2013, 51: 5298–5306
 - 33 Hagen H, Boersma J, Lutz M, et al. Vanadium(III) and -(IV) complexes with O,N-chelating aminophenolate ligands: Synthesis, characterization and activity in ethene/propene copolymerization. *Eur J Inorg Chem*, 2001, 2001: 117–123
 - 34 Tang L M, Wu J Q, Duan Y Q, et al. Ethylene polymerizations, and the copolymerizations of ethylene with hexene or norbornene with highly active mono(β -enaminoketonato) vanadium(III) catalysts. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2008, 46: 2038–2048
 - 35 Wu J Q, Li Y G, Li B X, et al. Ethylene/1-hexene copolymerization by salicylaldiminato vanadium(III) complexes activated with diethylaluminum chloride. *Chin J Polym Sci*, 2011, 29: 627
 - 36 Mu J S, Li Y S. Measurement and control of the microstructure of ethylene-propylene copolymers (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2013, (12): 1492–1500 [穆景山, 李悦生. 乙丙共聚物的微结构测定及调控. *高分子学报*, 2013, (12): 1492–1500]
 - 37 Wu J Q, Pan L, Liu S R, et al. Ethylene polymerization and ethylene/hexene copolymerization with vanadium(III) catalysts bearing heteroatom-containing salicylaldiminato ligands. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2009, 47: 3573–3582
 - 38 do Prado N T, Ribeiro R R, Casagrande Jr L O. Vanadium(III) complexes containing phenoxy-imine-thiophene ligands: Synthesis, characterization and application to homo- and copolymerization of ethylene. *Appl Organometal Chem*, 2017, 31: e3678
 - 39 Zhang S W, Lu L P, Li B X, et al. Synthesis, structural characterization, and olefin polymerization behavior of vanadium(III) complexes bearing bidentate phenoxy-phosphine ligands. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2012, 50: 4721–4731
 - 40 Zhang S, Li Y, Lu L, et al. Ethylene polymerization and ethylene/hexene copolymerization with vanadium catalysts bearing thiophenolphosphine ligands. *Chin J Polym Sci*, 2013, 31: 885–893
 - 41 Kurokawa H, Kawada Y, Hiyama Y, et al. Homo- and co-polymerization of ethylene with 1-hexene using heterogeneous catalysts consisting of bis(imino)pyridinevanadium complex supported on clay minerals and alkyl aluminum compounds. *J Jpn Petrol Inst*, 2011, 54: 108–113
 - 42 Tomov A K, Gibson V C, Zaher D, et al. Bis(benzimidazole)amine vanadium catalysts for olefin polymerisation and co-polymerisation: Thermally robust, single-site catalysts activated by simple alkylaluminium reagents. *Chem Commun*, 2004, (17): 1956–1957
 - 43 Lorber C, Wolff F, Choukroun R, et al. Ethylene homo- and copolymerization activity of a series of [ONNO]-type amine bis(phenolate) based vanadium(II-V) catalysts. *Eur J Inorg Chem*, 2005, 2005: 2850–2859
 - 44 Desmangles N, Gambarotta S, Bensimon C, et al. Preparation and characterization of (R₂N)₂VCl₂ [R=Cy, i-Pr] and its activity as olefin polymerization catalyst. *J Organomet Chem*, 1998, 562: 53–60
 - 45 Cuomo C, Milione S, Grassi A. Olefin polymerization catalyzed by amide vanadium(IV) complexes: The stereo- and regiochemistry of propylene insertion. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2006, 44: 3279–3289
 - 46 Zanchin G, Bertini F, Vendier L, et al. Copolymerization of ethylene with propylene and higher α -olefins catalyzed by (imido)vanadium(IV) dichloride complexes. *Polym Chem*, 2019, 10: 6200–6216
 - 47 Yan Q, Sun Z, Zhang W, et al. Vanadyl di(5-*t*-butyl-2-(aryliminomethyl)quinolin-8-olate): Synthesis, characterization, and ethylene (co-) polymerization. *Macromol Chem Phys*, 2014, 215: 1744–1752
 - 48 Hao X, Zhang C, Li L, et al. Use of vanadium complexes bearing naphthalene-bridged nitrogen-sulfonate ligands as catalysts for copolymerization of ethylene and propylene. *Polymers*, 2017, 9: 325
 - 49 Wu J Q, Li B X, Zhang S W, et al. Bis(β -enaminoketonato) vanadium(III or IV) complexes as catalysts for olefin polymerization. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2010, 48: 3062–3072
 - 50 Bialek M, Bisz E. Dichlorovanadium(IV) diamine-bis(phenolate) complexes for ethylene (co)polymerization and 1-olefin isospecific polymerization. *J Catal*, 2018, 362: 65–73
 - 51 Bialek M, Leksza A, Piechota A, et al. Oxovanadium(IV) complexes with [ONNO]-chelating ligands as catalysts for ethylene homo- and copolymerization. *J Polym Res*, 2014, 21: 389
 - 52 Bialek M, Fryga J, Spaleniak G, et al. Synthesis and olefin homo- and copolymerization behavior of new vanadium complexes bearing [OSSO]-type ligands. *Reac Kinet Mech Cat*, 2017, 122: 259–273
 - 53 Abernethy C D, Codd G M, Spicer M D, et al. A highly stable *n*-heterocyclic carbene complex of trichloro-oxo-vanadium(V) displaying novel Cl–C_{carbene} bonding interactions. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1128–1129
 - 54 Zhang S, Zhang W C, Shang D D, et al. Ethylene/propylene copolymerization catalyzed by vanadium complexes containing *N*-heterocyclic carbenes. *Dalton Trans*, 2015, 44: 15264–15270
 - 55 Michael A R, Martin H, Jörg S, et al. Novel vanadium-imidoaryl compounds with electron-withdrawing groups on the aryl group are useful together with organo-metallic compounds as olefin polymerization catalysts. European Patent, EP1284269A, 2001
 - 56 Kolosov N A, Tuskaev V A, Gagieva S C, et al. Vanadium(V) and titanium(IV) compounds with 2-[hydroxy (diaryl)methyl]-8-hydroxyquinolines: Synthesis, structure and catalytic behaviors to olefin polymerization. *Eur Polym J*, 2017, 87: 266–276

- 57 Gibson V C, Jones D J, Jacobsen G B, et al. Polyolefins. US Patent, US 7989565, 2005
- 58 Redshaw C. Vanadium procatalysts bearing chelating aryloxides: Structure-activity trends in ethylene polymerisation. *Dalton Trans*, 2010, 39: 5595–5604
- 59 Redshaw C, Rowan M A, Homden D M, et al. Vanadyl C and N-capped tris(phenolate) complexes: Influence of pro-catalyst geometry on catalytic activity. *Chem Commun*, 2006, (31): 3329–3331
- 60 Homden D, Redshaw C, Warford L, et al. Synthesis, structure and ethylene polymerisation behaviour of vanadium(IV and V) complexes bearing chelating aryloxides. *Dalton Trans*, 2009, (41): 8900–8910
- 61 Redshaw C, Rowan M A, Warford L, et al. Oxo- and imidovanadium complexes incorporating methylene- and dimethyleneoxa-bridged calix[3]- and -[4]arenes: Synthesis, structures and ethylene polymerisation catalysis. *Chem Eur J*, 2007, 13: 1090–1107
- 62 Redshaw C, Walton M J, Elsegood M R J, et al. Vanadium(V) tetra-phenolate complexes: Synthesis, structural studies and ethylene homo-(co-) polymerization capability. *RSC Adv*, 2015, 5: 89783–89796
- 63 Redshaw C, Walton M, Michiue K, et al. Vanadyl calix[6]arene complexes: Synthesis, structural studies and ethylene homo-(co-)polymerization capability. *Dalton Trans*, 2015, 44: 12292–12303

补充材料

图S1 钒(III)配合物1~8的催化性能

图S2 钒(III)配合物9、10、11、13和17的催化性能

图S3 钒(V)配合物50~55催化性能

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “钒配合物及其催化乙烯与 α -烯烃共聚的研究进展”

Progress in vanadium complex catalysts and their catalytic behavior toward copolymerization of ethylene with α -olefins

Shu Zhang, Xiaoyu Zhang, Yicong Wang & Yixian Wu*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding author, E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn

Ethylene-propylene rubber, linear low-density polyethylene and polyolefin elastomer, which are prepared by copolymerization of ethylene with α -olefins, have an important market share of the industry due to their excellent properties. Catalyst plays important role in the copolymerization of ethylene with α -olefins. Many vanadium complexes in the oxidation states of +3, +4 and +5 have been developed as precatalyst for the copolymerization. The progress of vanadium complex catalysts and their use in copolymerization of ethylene with α -olefins were reviewed. The effects of chelated ligands on the catalytic activity of catalysts, composition, molecular weight, molecular weight distribution and sequence of the resulting copolymers were discussed.

Vanadium(III) complexes are widely used since vanadium(III) species are usually considered as active species in olefin coordination polymerization. Vanadium(III) complexes bearing monodentate *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand or bidentate β -diketonate ligands have been used as precatalyst in copolymerization of ethylene with propylene, affording ethylene-propylene copolymers with high propylene content. Ethylene-propylene copolymers with ultra-high molecular weight were prepared by using vanadium(III) complexes containing NHC ligand. Vanadium(III) complexes bearing chelated bidentate N^N or N^O, etc. ligands show high catalytic activity up to 8820 kg mol⁻¹ h⁻¹ toward copolymerization of ethylene with 1-hexene. The introduction of bulky substitutes on the ligand results in an increase in the reactive ratio of ethylene and a decrease in the reactive ratio of 1-hexene, and thus a change in the sequence of monomer in the resulting copolymer. Vanadium(III) complexes containing tridentate and tetradentate ligands display relatively lower catalytic activity than their analogues containing similar bidentate ligand.

Most vanadium(IV) complexes display lower catalytic activity than vanadium(III) complexes bearing similar ligands. Ethylene-propylene copolymer with high propylene content could be prepared by copolymerization of ethylene and propylene catalyzed by vanadium(IV) complexes containing monodentate amide ligands.

Vanadium(V) complexes bearing chelating aryloxides have been shown to be highly active (up to 144400 kg mol⁻¹ h⁻¹) in copolymerization of ethylene with propylene, affording ethylene-propylene copolymers with low propylene content (less than 15%(mol)). Ethylene-propylene copolymers with high propylene content (more than 30%(mol)) could be prepared by vanadium complexes containing monodentate or bidentate ligands. It is interesting to note that quasi-living copolymerization of ethylene with propylene was realized by using vanadium(V) complexes containing NHC ligand and ethylene-propylene copolymers with ultrahigh molecular weight and narrow molecular weight distribution were obtained.

In conclusion, the vanadium complex catalysts have displayed good catalytic behavior towards the copolymerization of ethylene with α -olefins. The vanadium complexes discussed here may be an inspiration for future work in the development of vanadium complex catalyst with high catalytic activity and high comonomer incorporation for copolymerization of ethylene with α -olefins.

vanadium complex catalyst, copolymerization of ethylene with α -olefins, coordination polymerization, ligand

doi: [10.1360/TB-2020-1549](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1549)