稀土金属配合物催化的烯烃配位聚合中立构规整度的调控

武振强^{1,3}, 付雪峰^{2,3*}

1. 中国航发北京航空材料研究院, 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095

2. 国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085

3. 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: fuxf@nsfc.gov.cn

收稿日期: 2020-07-25; 接受日期: 2020-09-07; 网络版发表日期: 2020-10-26

国家自然科学基金(编号: 20801002)资助项目

摘要 聚合物的立构规整度会显著影响其物理化学性质. 如何调控聚合物的立构规整度, 进而实现对聚合物性质的调控, 一直是高分子合成化学中的研究热点和难点. 本文综述了近年来稀土金属配合物催化的配位聚合中调控聚合物立构规整度的最新研究进展, 介绍了苯乙烯、取代苯乙烯、2-乙烯基吡啶等单烯烃为单体时, 通过优化配合物结构和反应条件实现对聚合物立构规整度的调控. 此外, 本文还对有待进一步深入研究和探索的问题提出了建议和展望.

关键词 稀土金属配合物, 配位聚合, 立构规整度

1 引言

大自然经过数亿年的演化发展, 已经在生物体系内实现了近乎完美的高分子合成方法, 不仅能够控制生物大分子的分子量(即聚合度), 还能够精确控制生物大分子的单体序列、区域化学选择性和立体化学选择性(即立构规整度). 而相比于生物体系, 人工合成方法仍然难以精准控制聚合物的分子量、分子量分布、单体聚合序列及聚合物主链取代基团的立构规整度^[1,2]. 其中, 立构规整度会显著影响聚合物的物理化学性质, 如溶解度、结晶度、熔点、玻璃化转变温度和力学性质等. 例如, 无规聚丙烯是玻璃化转变温度

较低的无定形态聚合物, 力学强度较差; 全同聚丙烯的熔点高、结晶度高、力学强度优异, 是通用塑料之一, 也可以制成高强度、耐腐蚀的纤维; 间同聚丙烯的结晶度略低, 但透明性好, 具有弹性, 抗冲击性能好^[3]. 因此, 如何控制聚合物的立构规整度并同时调控聚合物的性质, 一直是高分子合成化学中的一大难题^[4].

目前, 烯烃类高分子的制备方法主要包括自由基聚合、离子聚合和配位聚合^[5]. 自由基聚合虽然具有单体适用范围广、对杂质的容忍度较高等优势, 但由于自由基中间体是电中性的平面三角构型, 碳原子为 sp^2 杂化, 自由基从面上或面下均可以进攻烯烃单体,

引用格式: Wu Z, Fu X. Stereospecific coordination polymerization of vinyl monomers mediated by rare earth metal complexes. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1654–1671, doi: 10.1360/SSC-2020-0146

所以在可控自由基聚合的过程中控制立构规整度面临着巨大挑战^[4]。离子聚合易受水、氧等杂质影响,对单体纯化、合成技术等方面的要求较高。金属配合物的配体往往会影响反应的立体化学选择性,所以在聚合物立构规整度调控方面,金属配合物催化的配位聚合已经展现出巨大的潜力。早在20世纪50年代, Natta等^[6,7]就利用有机钛配合物实现了丙烯的配位聚合中立构规整度的调控。

近年来,稀土配合物越来越广泛地应用于催化苯乙烯、共轭二烯和带有极性取代基的烯烃单体的配位均聚合及与其他单体的配位共聚合^[8-13],并体现出优异的反应活性、区域化学选择性和立体化学选择性。本文综述了近年来稀土配合物在催化配位聚合过程中调控聚合物立构规整度方面的主要进展,重点关注苯乙烯及其衍生物、2-乙烯基吡啶、甲基丙烯酸酯等单烯烃。

2 在苯乙烯类单体聚合中对立构规整度调控

根据立体化学结构的不同,聚苯乙烯可以分为三种:无规聚苯乙烯中侧基等比例随机出现在主链两侧、全同聚苯乙烯中侧基位于聚合物链同侧、而间同聚苯乙烯的侧基则交替地位于聚合物链两侧。无规聚苯乙烯是一种典型的热塑性无定型态树脂,被广泛应用于包装、日用品等行业。全同聚苯乙烯和间同聚苯乙烯则是具有高熔点的结晶性高分子,其中间同聚苯乙烯具有更高的熔点(270℃)、较快的结晶速率、优异的耐热性和耐化学腐蚀性,是一种具有应用潜力的工程塑料^[11,14]。

2.1 在苯乙烯聚合中对间同立构规整度的调控

早在20世纪80年代,*rrrr*构型含量大于99%的间同聚苯乙烯就已经由茂基钛配合物催化的配位聚合制备得到^[15]。但直到2004年, Carpentier课题组^[16]和侯召民课题组^[17]利用具有 C_1 对称性的不同配合物分别实现了稀土金属配合物催化的间同立构规整度高的苯乙烯配位聚合。Carpentier等^[16]利用环戊二烯与苄基通过一个碳原子桥连所衍生的螯合配体制备了电中性的稀土金属配合物**1**(图1),并利用该配合物在60℃的条件下,实现了间同聚苯乙烯的制备,聚合物的*rrrr*构型含量达到

99%以上。此外,高达250~269℃的熔点和111.5℃的玻璃化转变温度也说明聚合物具有几乎完美的间同立构构型。四种稀土金属配合物催化苯乙烯聚合的反应活性为 $1^{Nd} > 1^{Sm} > 1^{La} > 1^Y$,其中 1^{Nd} 的反应活性最高可达 $1710 \text{ kg mol}_{Nd}^{-1} \text{ h}^{-1}$,但仍然比茂基钛配合物的反应活性小了两个数量级(表1,序号1)。此外,值得一提的是,当反应温度提高至120℃后,反应活性进一步提高,并且由配合物 1^{Nd} 制备的聚合物仍表现为高间同立构规整度,说明该配合物具有较高的热稳定性^[18]。在以 1^{Nd} 为催化剂,60℃为反应温度的条件下,聚合过程由诱导期和链增长期两部分组成,说明稀土金属配合物需要经过预活化才能表现出催化苯乙烯聚合的活性,而这一预活化过程可能与四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)从配合物的金属中心离去有关。通过将单体相对于稀土配合物的当量数提高至2300:1,聚合物的分子量最高可达 $135000 \text{ g mol}^{-1}$ 。在单体投料比和转化率较低条件下,聚合物的分子量随转化率线性增长,分子量分布指数(polydispersity index, PDI)保持在2.0以下,并且凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)流出时间曲线均为单峰,说明配合物**1**催化苯乙烯聚合的过程为单位点机理。

随后, Carpentier课题组^[18]对稀土金属配合物**1**的配体结构进行修饰,分别制备了叔丁基取代的稀土金属配合物**2**,和由二甲基硅基桥连的稀土金属配合物**3**(图1),并尝试应用于苯乙烯的配位聚合中。由于叔丁基具有较大的空间位阻,配合物 2^Y 和 2^{Nd} 均只表现出极低的反应活性,即使将反应时间提高至24 h,单体转化率也仅有约10%。而对于配合物**3**,较大的桥连夹角(3^{Nd} 的桥连夹角为 106.28° , 1^{Nd} 的桥连夹角仅为 93.88°)造成了中心金属周围更加拥挤的配位环境,其反应活性也显著降低。例如, 3^{Nd} 在60℃的反应活性仅为 $32 \text{ kg mol}_{Nd}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。虽然配合物**2**和**3**的反应活性较低,但所制备的聚苯乙烯仍表现出高间同立构规整度和高熔点。

2011年, Carpentier课题组^[19]则制备了无溶剂分子配位的有机钹配合物 4^{Nd} (图1)。虽然配合物 4^{Nd} 本身引发苯乙烯聚合的反应活性低于 1^{Nd} ,但在链转移试剂 $\text{Mg}(n\text{Bu})_2$ 存在的条件下,可以发生苯乙烯的配位链转移聚合,并表现出较高的聚合效率(100℃下本体聚合中反应活性最高可达 $260 \text{ kg mol}_{Nd}^{-1} \text{ h}^{-1}$)。聚合物的分子量随单体和链转移试剂之间比例的增加而增大,说

图1 应用于制备间同聚苯乙烯的由环戊二烯与茚基桥连的螯合配体所配位的稀土金属配合物

Figure 1 The structures of *ansa*-lanthanidocene complexes for syndiospecific polymerization of styrene.

明聚合反应经历链转移过程. 值得一提的是, 聚苯乙烯的熔点可达269~272℃, 说明链转移过程并没有影响聚合物的高间同立构规整度.

2017年, Carpentier等^[20]进一步丰富了配体结构, 制备了含有多种取代基的稀土金属配合物5~9 (图1), 并系统性地研究了配体取代基对苯乙烯配位聚合的影响. 其中, 配合物6Nd、6^{Pr}和6Sm表现出较高的反应活性(108~284 kg mol⁻¹ h⁻¹)和间同立构规整度调控能力(*rrrrr*构型含量达到83%~88%). 而配合物5Nd、8Nd和6^{La}的反应活性(75~103 kg mol⁻¹ h⁻¹)和间同立构规整度调控能力(*rrrrr*构型含量为63%~74%)则相对略低(表1, 序号2~7). 此外, 含有大位阻取代基的配合物7Nd和9Nd, 以及稀土金属离子半径较小的配合物6^Y和6^{Sc}则不能引发苯乙烯聚合, 或反应效率极低.

2004年, 侯召民等^[17]则利用三甲基硅基取代的环戊二烯制备了双烷基配位的单茂基稀土金属配合物10 (图2). 虽然电中性的配合物10并不能引发苯乙烯的聚

合, 但在被[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]活化后均成功实现了室温条件下间同苯乙烯的制备, 单体实现了当量转化, 聚合物的*rrrrr*构型含量同样达到99%以上. 在四种配合物中, 有机铈配合物10^{Sc}的反应活性远大于稀土金属配合物10^Y、10^{Gd}和10^{Lu}, 最高可达13618 kg mol⁻¹ h⁻¹, 并且相较于配合物1Nd提高了一个数量级(表1, 序号8). 配合物10^{Sc}的高反应活性或许来自于铈离子较强的Lewis酸性. 所制备的间同苯乙烯的分子量随单体当量数的增加而增大, 最高可达378600 g mol⁻¹, 并且PDI维持在1.29~1.35之间. 随后, Okuda课题组^[21]在配合物10^{Sc}的基础上制备了双茚基配位的单茂基铈配合物11^{Sc} (图2), 并在[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]的活化下实现了苯乙烯的配位聚合, 制备得到了熔点达到267~273℃的间同聚苯乙烯. 相比于配合物10^{Sc}, 在相同条件下配合物11^{Sc}的聚合活性较低, 仅为5.0 kg mol⁻¹ h⁻¹. 他们认为, 这是因为配合物11^{Sc}中茚基的苯环对中心金属存在较弱的配位作用, 进而降低了配合物的反应活性.

2009年, 侯召民等^[22]以配合物10^{Sc}为基础, 制备了由硼氮杂茂基配位的有机铈配合物12^{Sc}和13^{Sc} (图2), 这两种配合物同样可以实现苯乙烯当量转化的配合聚合, 聚合物的*rrrrr*构型含量达到99%以上. 而取代基不同的配合物14^{Sc}和14^{Lu}虽然也可以引发苯乙烯的聚合, 但是反应活性较低, 单体转化率均不足30%. 2013年, 张绍文和侯召民等^[23]制备了带有不同取代基的茚环配位的有机铈配合物15^{Sc}~18^{Sc} (图2), 并研究了取代基对苯乙烯聚合活性的影响. 在[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]和Al(*i*Bu)₃的共同活化下, 这四种配合物均能够制备*rrrrr*构型含量达到99%的间同聚苯乙烯. 配合物17^{Sc}仅在[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]的活化下就可以实现间同苯乙烯的合成, 但反应活性仅为3125 kg mol⁻¹ h⁻¹, 而加入Al(*i*Bu)₃则可以提高配合物17^{Sc}的反应活性, 最高可达32620 kg mol⁻¹ h⁻¹ (表1, 序号9, 10). 相同条件下, 配合物16^{Sc}和18^{Sc}的反应活性略小于17^{Sc}, 但仍均大于25000 kg mol⁻¹ h⁻¹, 而茚环未被取代的配合物15^{Sc}的聚合活性最低, 仅为208 kg mol⁻¹ h⁻¹, 这说明取代基的空间位阻效应和电子效应会影响配合物的反应活性. 密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算结果表明, 由[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]和Al(*i*Bu)₃共同活化得到的无THF配位的单烷基阳离子配合物是引发苯乙烯聚合的实际催化剂(图3).

对于含有配位模式为¹η的烷基配体的稀土金属配

表 1 稀土金属配合物催化间同聚苯乙烯的制备^{a)}Table 1 Syndiospecific styrene polymerization catalyzed by rare earth metal catalysts^{a)}

序号	配合物	$[\text{St}]_0/[\text{Ln}]_0/[\text{Ph}_3\text{C}]_0/[\text{Al}]_0$	反应活性 ^{b)}	<i>rrrr</i> (%)	$M_n (\text{g mol}^{-1})$	PDI	文献
1	1 Nd	600:1:0:0	1710	>99	54000	1.73	[16]
2 ^{c)}	5 Nd	2300:1:0:10	101	71	11300	1.7	[20]
3 ^{c)}	6 ^{La}	2300:1:0:10	103	63	16100	1.9	[20]
4 ^{c)}	6 ^{Pr}	2300:1:0:10	221	83	20100	1.9	[20]
5 ^{c)}	6 Nd	2300:1:0:10	284	88	20000	2.5	[20]
6 ^{c)}	6 Sm	2300:1:0:10	108	86	18000	2.4	[20]
7 ^{c)}	8 Nd	2300:1:0:10	75	74	10800	1.8	[20]
8	10 ^{Sc}	2500:1:1:0	13618	>99	378600	1.37	[17]
9	17 ^{Sc}	2500:1:1:0	3125	>99	90000	1.62	[23]
10	17 ^{Sc}	6000:1:1:15	32620	>99	660000	2.50	[23]
11	19 ^{Sc}	500:1:1:0	>3125	— ^{d)}	300000	2.07	[24]
12	20 ^{Sc}	500:1:1:0	>3100	>99	147000	1.99	[25]
13	21 ^{Sc}	500:1:0:0	>3100	>99	206000	1.83	[25]
14	24 ^{Sc}	500:1:1:10	>1562	>99	106000	2.44	[28]
15	25 ^{Sc}	500:1:1:10	>312	>99	186000	1.98	[28]
16	26 ^{Sc}	500:1:1:10	49	>99	123000	1.98	[28]
17	30 ^{Lu}	1000:1:1:0	>6240	>99	223000	1.88	[31]
18	30 ^{Sc}	1000:1:1:0	>6240	>99	263000	1.50	[32]
19	33 ^Y	5000:1:1:10	>15600	>99	495000	2.58	[33]
20	33 ^{Sc}	5000:1:1:10	>15600	>99	485000	2.38	[33]

a) 部分实验中, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 用于活化稀土金属配合物; b) 单位为 $\text{kg mol}_{\text{Ln}}^{-1} \text{h}^{-1}$; c) 未加入 $\text{Al}(\text{iBu})_3$, 而是利用 $\text{Mg}(\text{nBu})_2$ 作为链转移试剂; 立构规整度由 $rrrrr$ 构型含量表征; d) 作者未说明

合物**10**、**11**, 由于需要稳定配位不饱和的中心金属, 常常需要THF等Lewis碱与稀土离子发生配位作用. 而配位的THF虽然提高了配合物的稳定性, 但由于阻止了苯乙烯等单体与中心金属的配位作用, 影响了聚合活性. 为了解决这一问题, 2007年, 侯召民课题组^[24]利用邻-*N,N*-二甲基苄基作为螯合配体替代¹ η 烷基配体, 制备了无额外Lewis碱配位的稀土金属配合物**19** (图2). 在经过 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 活化后, 配合物**19**^{Sc}和**19**^Y均在室温条件下成功地实现了间同聚苯乙烯的制备. 在相同的反应条件下, 配合物**19**^{Sc}的反应活性与**10**^{Sc}相当 (表1, 序号11), 并且配合物**19**^Y的反应活性远大于**10**^Y. 此外, **19**Sm并不能实现苯乙烯的配位聚合, 说明稀土离子半径越大, 聚合活性越低. 随后, 侯召民等^[25]以配合物**19**为基础, 利用吡咯环制备了稀土金属配合物**20** (图2), 并研究了该配合物在苯乙烯配位聚合中的反应

活性. 吡咯环采取⁵ η 配位模式的配合物**20**^{Sc}可以在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 活化下实现间同聚苯乙烯的制备, 反应活性可达 $3100 \text{ kg mol}_{\text{Sc}}^{-1} \text{h}^{-1}$ 以上 (表1, 序号12). 具有相似结构的**20**^Y的聚合活性极低, 而**20**^{La}无法实现苯乙烯的配位聚合, 这说明稀土金属离子半径会显著影响配合物的聚合活性. 他们还分离得到了仅含有一分子邻-*N,N*-二甲基苄基的阳离子配合物**21**^{Sc} (图2), 并且发现该配合物无需活化即可引发苯乙烯聚合, 反应活性与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 活化的**20**^{Sc}相当 (表1, 序号13). 而如果配合物**21**^{Sc}被乙二醇二甲醚螯合配位, 则会失去聚合活性. 此外, 他们还发现吡咯环的⁵ η 配位模式同样是配合物**20**^{Sc}表现出苯乙烯聚合活性的关键因素之一. 侯召民课题组利用邻甲氧基苄基或氧化膦取代的茂环的螯合配位作用, 成功制备了无额外Lewis碱配位有机铈配合物**22**^{Sc}和**23**^{Sc} (图2). 与配合物**10**^{Sc}相似, 这两种

图2 应用于制备间同聚苯乙烯的单茂基稀土金属配合物
Figure 2 The structures of half-sandwich rare earth metal complexes for syndiospecific polymerization of styrene.

配合物均能够实现间同聚苯乙烯的制备, 其中配合物 **22^{Sc}** 表现出与 **10^{Sc}** 相似的反应活性^[26], 而 **23^{Sc}** 的反应活性较低^[27].

除了采用螯合配体替代 η^5 烷基配体, 增大配体的位阻同样可以制备无额外Lewis碱配位的稀土金属配合物. 2011年, 罗云杰课题组^[28]合成了取代基不同的双胺基配位的单茂环钪配合物 **24^{Sc}**、**25^{Sc}** 和 **26^{Sc}** (图2). 这

三种配合物均能够在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 的共同活化下, 实现苯乙烯当量转化的配位聚合, 聚合物的 *rrrr* 构型含量达到99%以上, 分子量随着单体当量数的提高而增大. 三种配合物的聚合活性顺序为 **24^{Sc}** > **25^{Sc}** > **26^{Sc}** (表1, 序号14~16), 说明配体过大的空间位阻会影响苯乙烯与中心金属的配位, 进而导致聚合活性降低. 随后, 罗云杰等^[29]利用四氢吡咯修饰茂环配体, 制备了无额外Lewis碱配位的双烯丙基配位的配合物 **27** 和双胺基配位的配合物 **28** (图2). 其中, 由于配合物 **27^{Sc}** 和 **28^{Sc}** 的中心金属为离子半径较小的钪离子, 因此四氢吡咯无法与中心金属发生螯合配位作用. 而中心金属为铈离子和镧离子的配合物中, 均观察到了四氢吡咯基团中氮原子的螯合配位现象. 配合物 **27** 能够在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的活化下实现 *rrrr* 构型含量达到99%的间同聚苯乙烯的制备, 而配合物 **28** 必须由 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 共同活化才能够引发苯乙烯的聚合. 对于配合物 **27** 和 **28**, 催化苯乙烯聚合的反应活性顺序均为有机钪配合物最大, 有机铈配合物其次, 而有机镧配合物几乎没有反应活性. 2018年, 陈珏课题组^[30]利用吡咯修饰的稀土金属配合物 **29** (图2), 同样在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 的共同活化下, 实现了间同聚苯乙烯的制备, 配合物 **29^{Sc}** 的反应活性远大于 **29^Y**.

近几年, 几何构型受限 (constrained-geometry-configuration, CGC) 的稀土金属配合物表现出优异的催化苯乙烯聚合的能力. 2010年, 崔冬梅课题组^[31]利用由吡啶取代的环戊二烯作为螯合配体, 制备了双烯丙基配位的镧配合物 **30^{La}** (图4), 并实现了室温条件下苯乙烯当量转化的配位聚合, 聚合物的 *rrrr* 构型含量可达99%以上. 在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的活化下, 配合物 **30^{La}** 的反应活性最高达到 $6240 \text{ kg mol}_{\text{La}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 已经与配合物 **17^{Sc}** 和 **19^{Sc}** 相当 (表1, 序号17). 此外, 聚合物的分子量随着单体当量数的增加而逐渐增大, PDI 保持在1.9左右. 具有相同配体的钪配合物 **30^{Sc}** 表现出相似的反应活性, 并同样能够催化 *rrrr* 构型含量达到99%的间同聚苯乙烯的合成 (表1, 序号18). 而铈配合物 **30^Y** 的反应活性却降至 $13 \text{ kg mol}_{\text{Y}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 并且聚合物的 *rrrr* 构型含量仅为88%^[32]. 随后, 崔冬梅等为了进一步深入研究配体结构对CGC稀土金属配合物催化苯乙烯聚合活性的影响, 分别合成了环戊二烯负离子、茚基负离子和茚基负离子配位的CGC稀土金属配合物 **31~33** (图4). 在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 的共同活化下, 配合物 **31^Y**

图3 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 共同活化稀土金属配合物 17^{Sc} 的机理

Figure 3 The proposed activation mechanism of complex 17^{Sc} for syndiospecific polymerization of styrene in the presence of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and $\text{Al}(\text{iBu})_3$.

图4 应用于制备间同聚苯乙烯的几何构型受限稀土金属配合物

Figure 4 The structures of constrained-geometry-configuration rare earth metal complexes for syndiospecific polymerization of styrene.

和 32^{Y} 的反应活性较低,均不足 $20 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。并且,聚苯乙烯的间同立构规整度也较低, $rrrr$ 构型含量分别为60%和84%。而在相同条件下,有机铪配合物 33^{Y} 既具有极高的反应活性,实现了单体的当量转化,聚苯乙烯的 $rrrr$ 构型含量也达到了99%以上(表1, 序号19)^[33]。中心金属同样会影响苯乙烯聚合的活性以及配合物对立构规整度的调控能力。配合物 33^{Sc} 、 33^{Gd} 、 33^{Tb} 、 33^{Dy} 、 33^{Ho} 、 33^{Er} 、 33^{Tm} 和 33^{Lu} 均能够以接近100%的单体转化率,实现 $rrrr$ 构型含量达到99%以上的间同聚苯乙烯的制备(表1, 序号20)。聚合速率随稀土离子半径的减小而增大,说明中心金属较高的Lewis酸性有利于苯乙烯聚合的发生。而离子半径较大的 33^{Pr} 和 33^{Nd} 不仅聚合速率较低,调控间同立构规整度的能力也明显下降,聚苯乙烯的 $rrrr$ 构型含量分别仅为90%和92%。通过DFT计算,他们发现稀土金属配合物的最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的能量会对聚合活性造成显著影响。LUMO能量越低,苯乙烯越容易与配合物发生配位,因此聚合速率越快^[34]。此外,配合物 33 调控的配位聚

合还表现出对聚合物分子量的控制,实际分子量随单体转化率提高而增大,并且与理论值相吻合^[33]。

2013年,罗云杰课题组^[35]通过增加茚基负离子和吡啶之间的桥连长度,制备了稀土金属配合物 34 (图4),并尝试了苯乙烯的配位聚合。实验结果表明,配合物 34 对苯乙烯配位聚合立构规整度的调控能力相对较低,实际制备得到的是无规聚苯乙烯和间同聚苯乙烯的混合物。在他们筛选的配合物中,配合物 34^{Y} 的聚合活性和立体化学选择性均最高。2019年,崔冬梅等^[36]制备的叔丁基取代CGC配合物 35 ,同样可以在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 的共同活化下制备得到 $rrrr$ 构型含量达到99%以上的间同聚苯乙烯。相比于配合物 33 ,在相同条件下配合物 35 的聚合活性较低。

2.2 在苯乙烯聚合中对全同立构规整度的调控

全同聚苯乙烯的制备最早是由Natta等^[37]利用 TiCl_4 和 AlR_3 组成的二元异相催化体系所实现的。1994年,许光学等^[38]则采用 MgCl_2 负载的由 NdCl_3 和 TiCl_4 所组成的异相催化剂,在烷基铝的活化下,制备得到了高分子量的全同聚苯乙烯, $mmmm$ 构型含量可以达到98%以上。

相比于异相催化剂,均相催化剂常表现出更高的反应活性和立体化学选择性^[11]。1999年,Ohtsu等^[39]以有机钪配合物 36 (图5)作为催化剂,在甲基铝氧烷的活化下,成功实现了全同聚苯乙烯的制备, $mmmm$ 构型含量达到90%以上。配合物 36 中具有 C_2 对称性的配体是实现苯乙烯聚合中全同立构规整度调控的重要原因。随后,Carpentier课题组^[40]合成了同样含有 C_2 对称性配体的稀土金属配合物 37 和 38 (图5),并在不需加入额外活化剂,反应温度为60~120℃的条件下,成功实现了全同聚苯乙烯的制备。无论使用哪种配合物作为催化剂,聚合物均表现出近乎完美的全同立构规整度调控, $mmmmmm$ 构型含量达到99%以上^[41]。在相同反应温度

图5 应用于制备全同聚苯乙烯的过渡金属和稀土金属配合物

Figure 5 The structures of transition and rare earth metal complexes for isospecific polymerization of styrene.

下, 配合物的反应活性为 $38^Y \geq 38^{Nd} > 37^Y > 37^{Nd}$. 在 120°C 的聚合条件下, 38^Y 的反应活性最高可达 $1637 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 加入链转移试剂 $\text{Mg}(n\text{Bu})_2$ 后, Carpentier等^[19]在仍然保持全同立构规整度调控的情况下, 实现了苯乙烯的配位链转移聚合, 聚合物的分子量与由链转移试剂当量数计算得到的理论值吻合较好. DFT计算结果表明, 在以配合物 38^Y 作为催化剂的条件下, 虽然第一分子苯乙烯的插入反应并不能在反应活化能上体现出立体化学选择性, 但由于配体结构的 C_2 对称性, 在第二分子苯乙烯插入的过程中, 生成全同立构产物的活化能较低^[41].

2.3 在取代苯乙烯聚合中对立构规整度的调控

由苯乙烯等非极性单体制备的聚合物虽然表现出化学稳定性、耐腐蚀性等优良性质, 但是这类聚合物的弱极性却限制了其更广泛的应用^[42]. 在聚合物中引进极性基团就可以改善聚合物的理化性质, 例如染色性、黏附性和弹性等^[43]. 实现极性官能团取代的苯乙烯类单体的均聚(或和其他单体的共聚), 就是在聚苯乙烯中引入极性官能团的最简单有效的方法之一.

2015年, 崔冬梅等^[44]利用配合物 33^Y 作为催化剂, 在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ 的共同活化下, 实现了三种甲氧基取代苯乙烯(图6)的间同立构规整度可控配位聚合, 相应聚合物的 $rrrr$ 构型含量均大于99% (表2, 序号1~3). 近乎完美的间同立构规整度导致三种聚合物均为结晶性聚合物. 由于配合物 33^Y 的中心金属与配体中吡啶侧基的螯合配位作用可以降低钪离子对氧原子的亲和能力, 因此甲氧基取代的苯乙烯可以在配合物 33^Y 的催化下顺利聚合. 三种单体双键 CH_2 碳上不同的原子电荷数导致了相同条件下单体的反应活性顺

图6 应用于立构规整度可控配位聚合的取代苯乙烯单体

Figure 6 The structures of substituted styrenes for stereospecific coordination polymerization.

序为 $\text{M2} > \text{M3} > \text{M1}$. 崔冬梅等发现, 甲氧基的引入显著改变了相应聚合物的理化性质. 相比于间同聚苯乙烯, M1 、 M2 、 M3 所对应的的间同聚合物具有更小的水接触角, 分别为 83.7° 、 84.9° 和 89.9° (间同聚苯乙烯的水接触角为 95.1°). 与配合物 33^Y 相似, 配合物 33^{Sc} 同样可以实现甲氧基取代苯乙烯 M1 、 M2 和 M3 的配位聚合, 相应聚合物的 $rrrr$ 构型均大于99%. 其中, 单体 M3 可以在10 min内实现当量转化, 反应活性最高^[45].

2016年, 侯召民课题组^[46]则利用单茂基稀土金属配合物 39 (图7), 同样实现了邻甲氧基苯乙烯 M3 的间同立构规整度可控配位聚合. 其中, 配合物 39^{Gd} 对立构规整度的调控能力较差, 聚合物的 $rrrr$ 构型含量仅为85%. 而由配合物 39^Y 所调控的聚合物具有近乎完美的间同立构规整度(表2, 序号4, 5). 聚合物的分子量随单

表 2 稀土金属配合物催化立构规整度可控的烷氧基取代苯乙烯的配位聚合

Table 2 Stereospecific coordination polymerization of polar alkoxy styrene catalyzed by rare earth metal catalysts

序号	配合物	单体	反应活性 ^{a)}	立构规整度	M_n (g mol ⁻¹)	PDI	文献
1	33 ^Y	M1	46	<i>rrrr</i> >99%	55000	1.85	[44]
2	33 ^Y	M2	740	<i>rrrr</i> >99%	96900	1.70	[44]
3	33 ^Y	M3	300	<i>rrrr</i> >99%	64200	1.97	[44]
4	39 ^{Gd}	M3	>6.7	<i>rrrr</i> =85%	12600	1.05	[46]
5	39 ^Y	M3	>67	<i>rrrr</i> >99%	131000	1.07	[46]
6	40 ^Y	M3	310	<i>mmmm</i> >99%	123000	2.07	[47]
7	41 ^Y	M3	100	<i>mmmm</i> >99%	104000	1.16	[48]
8	42 ^Y	M3	92	<i>mmmm</i> =96%	109000	1.40	[48]
9	43 ^Y	M3	87	<i>mmmm</i> =92%	79000	1.23	[48]
10	44 ^Y	M3	0.65	<i>mmmm</i> =91%	15000	1.97	[48]
11	41 ^{Gd}	M3	102	<i>mmmm</i> =92%	97000	1.20	[48]
12	41 ^{Er}	M3	99	<i>mmmm</i> =98%	92000	1.28	[48]
13	41 ^{Lu}	M3	74	<i>mmmm</i> >99%	55000	1.42	[48]
14	41 ^Y	M4	— ^{b)}	<i>mm</i> =95%	48000	1.15	[49]
15	45 ^{Sc}	M4	— ^{b)}	<i>rr</i> >99%	52000	1.10	[49]
16	46 ^Y	M3	>107	<i>rrrr</i> >99%	25100	1.53	[50]
17	46 ^Y	M5	29	<i>rrrr</i> =91%	28700	1.28	[50]
18	46 ^Y	M6	15	<i>rrrr</i> =82%	29100	1.32	[50]
19	46 ^Y	M7	6.6	<i>rrrr</i> =70%	43500	1.28	[50]
20	46 ^Y	M8	>30	<i>rrrr</i> >99%	21500	2.07	[50]

a) 单位为kg mol_{Ln}⁻¹ h⁻¹; b) 作者未说明

体当量数的增加而增大, 并且PDI始终保持在1.1以下, 说明该配位聚合过程表现出较高的活性特征. 此外, 在以**M1**和**M2**作为单体时, 配合物**39**不仅会诱导C=C双键的加成聚合反应, 还会催化C-H键活化反应发生.

2015年, 崔冬梅课题组^[47]利用由1,3-二烯酮亚胺化合物配位的稀土金属配合物**40** (图7), 实现了单体**M3**配位聚合中全同立构规整度的调控. 在[Ph₃C]-[B(C₆F₅)₄]和Al(*i*Bu)₃的共同活化下, 三种稀土金属配合物中, 有机钇配合物**40**^Y的反应活性最高, 单体当量数为1200:1时, 反应活性可达310 kg mol_Y⁻¹ h⁻¹ (表2, 序号6). 有机镧配合物**40**^{Lu}的反应活性比配合物**40**^Y低一个数量级, 而有机铈配合物**40**^{Sc}则无法引发**M3**的配位聚合. 由**40**^Y和**40**^{Lu}所制备聚合物的*mmmm*构型含量均达到99%以上, 并具有相似的玻璃化转变温度和熔点, 分别约为87和300℃. 令人意外的是, 三种稀土金属配合物**40**均不能实现苯乙烯以及**M1**和**M2**的配位聚合, 说明苯环邻位的甲氧基不仅不会降低稀土金属配

合物的反应活性, 反而会促进聚合的进行. 通过DFT计算, 他们发现在C=C双键发生插入反应前, **M3**会通过双键和甲氧基与中心金属发生螯合配位作用. 而邻位甲氧基的配位作用将C=C双键插入反应的活化能降低了6.2 kcal mol⁻¹, 因此仅有**M3**可以在配合物**40**^Y和**40**^{Lu}的催化下发生配位聚合. 这表明如果采用合适的催化剂使极性基团不影响C=C双键与中心金属的配位, 那么烯烃单体的聚合活性反而会因为极性基团与催化剂的配位作用而提高. 崔冬梅课题组将该现象称为烯烃的自活化聚合, 这一研究结果为极性烯烃单体的配位聚合提供了新的思路. 随后, 崔冬梅等以配合物**40**为基础, 进一步拓展了中心金属类型和配体结构 (图7), 并系统性地研究了稀土金属配合物的结构对**M3**配位聚合的影响. 当中心金属均为钇离子时, 聚合活性和聚合物的立构规整度均随配体位阻的增加而减小 (表2, 序号7~10), 说明更加拥挤的配位环境会影响**M3**中甲氧基对中心金属的螯合配位作用, 进而导致反

图7 应用于烷氧基取代苯乙烯的立构规整度可控配位聚合的稀土金属配合物

Figure 7 The structures of rare earth metal complexes for stereospecific coordination polymerization of polar alkoxy-styrene.

应活性和立构规整度调控能力的降低. 配合物 44^Y 极低的反应活性, 可能与配体中甲氧基潜在的螯合配位能力有关. 在具有相同配体结构时, 除了中心金属离子半径最小的配合物 41^{Sc} 无法引发聚合, 而配合物 41^{Lu} 的反应活性较低外, 其余配合物 41^Y 、 41^{Gd} 、 41^{Tb} 、 41^{Dy} 、 41^{Ho} 、 41^{Er} 和 41^{Tm} 的反应活性均相近(表2, 序号11~13). 全同立构规整度调控方面, 离子半径较小的配合物 41^Y 、 41^{Tm} 和 41^{Lu} 可以调控 $mmmm$ 构型含量达到99%以上. 而随离子半径的增大, 聚合物的 $mmmm$ 构型含量逐渐降低至92%. 此外, 在以配合物 41^{Tm} 为催化剂时, 聚合物的分子量随转化率线性增长, 并且PDI保持在1.3以下, 这说明该配位聚合过程对聚合物分子量的可控性很高^[48].

2016年, 崔冬梅和宛新华等^[49]利用配合物 41^Y 和 45^{Sc} (图7), 在 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 和 $Al(iBu)_3$ 的共同活化下, 实现了单体M4 (图6)的立构规整可控的配位聚合, 分别得到了 mm 构型含量达到95%的全同立构聚合物, 和 rr 构型含量大于99%的间同立构聚合物(表2, 序号14, 15). 两种聚合物均为结晶性聚合物, 熔点达到300℃以上. 2019年, 崔冬梅课题组^[50]利用自活化聚合

策略, 采用有机钪配合物 46^Y (图7), 实现了多种邻位烷氧基取代苯乙烯(图6)的间同立构规整度可控配位聚合(表2, 序号16~20). 随着取代苯乙烯中烷氧基的空间位阻逐渐增大, 配位聚合活性和聚合物的 $rrrr$ 构型含量逐渐降低, 说明较大的空间位阻会抑制烷氧基与中心金属的螯合配位作用, 进而影响聚合速率以及立构规整度调控. 虽然单体M8中的氟原子同样具有与中心金属发生配位作用的潜力, 但由于其配位能力较弱, 且处于C=C双键的对位, 因此对反应活性和立构规整度调控均影响较弱. 与配合物40相类似, 由于无邻位烷氧基的螯合配位作用, 配合物 46^Y 同样不能实现苯乙烯, 以及单体M1和M2的配位聚合.

2017年, 侯召民和崔冬梅课题组分别利用不同的稀土金属配合物, 先后实现了卤代苯乙烯的立构规整可控配位聚合. 侯召民课题组^[51]利用有机钪配合物 11^{Sc} 和 47^{Sc} 作为催化剂, 在 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 的活化下, 尝试了多种卤素取代苯乙烯的配位聚合. 其中, 配合物 11^{Sc} 对立构规整度的调控较差, 仅在间氯苯乙烯M10作为单体时, 能够制备得到 $rrrr$ 构型含量达到96%的间同聚合物(表3, 序号1). 而配合物 47^{Sc} 则能够实现多种卤代苯乙烯配位聚合中立构规整度的调控. 对于单体M10, 配合物 47^{Sc} 表现出更强的立构规整调控能力, 间同聚合物的 $rrrr$ 构型含量达到99%以上, 熔点也提高至211℃ (表3, 序号2). 而当对氯苯乙烯M11、对溴苯乙烯M12和对氟苯乙烯M14作为单体时, 配合物 47^{Sc} 同样实现了间同聚合物的制备, 相应聚合物的 $rrrr$ 构型含量分别为99%以上、95%和90%(表3, 序号3~5). 以上三种卤代烃对应的间同聚合物均为结晶性聚合物, 熔点达到316~349℃, 均高于间同聚苯乙烯的熔点. 对于邻氯苯乙烯M9和对碘苯乙烯M13, 配合物 47^{Sc} 诱导生成的聚合物在大部分有机溶剂中的溶解性极低, 无法通过核磁共振表征其立构规整度. 但这两种聚合物同样是结晶性聚合物, 熔点分别为356和315℃, 并且M9和M13所对应的无规聚合物在常规有机溶剂中溶解性较高, 因此配合物 47^{Sc} 同样能够调控单体M9和M13配位聚合中的立构规整度.

崔冬梅课题组^[52]则发现, 配合物 33^{Sc} 、 33^Y 、 33^{Lu} 和中心金属未被螯合配位的 48^{Sc} (图8)均可以在 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 和 $Al(iBu)_3$ 的共同活化下, 实现对氟苯乙烯M14的立构规整可控配位聚合, 聚合物的 $rrrr$ 构型含量均高于99%. 配合物 33^{Sc} 的反应活性最高, 可达

表 3 稀土金属配合物催化立构规整度可控的卤代苯乙烯的配位聚合

Table 3 Stereospecific coordination polymerization of halide-substituted styrene catalyzed by rare earth metal catalysts

序号	配合物	单体	反应活性 ($\text{kg mol}_{\text{Ln}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	立构规整度	M_n (g mol^{-1})	PDI	文献
1	11^Y	M10	406	<i>rrrr</i> =96%	319000	1.48	[51]
2	47^{Sc}	M10	49	<i>rrrr</i> >99%	111000	2.20	[51]
3	47^{Sc}	M11	38	<i>rrrr</i> >99%	50000	2.00	[51]
4	47^{Sc}	M12	16	<i>rrrr</i> =95%	21000	3.69	[51]
5	47^{Sc}	M14	4	<i>rrrr</i> =90%	24000	2.49	[51]
6	33^{Sc}	M14	1780	<i>rrrr</i> >99%	111000	1.82	[52]
7	48^{Sc}	M14	102	<i>rrrr</i> >99%	94500	2.53	[52]
8	33^{Sc}	M15	710	<i>rrrr</i> >99%	83000	1.15	[53]
9	49^{Sc}	M15	1450	<i>rrrr</i> >99%	233000	1.75	[53]

图 8 应用于卤代苯乙烯的立构规整度可控配位聚合的稀土金属配合物

Figure 8 The structures of rare earth metal complexes for stereospecific coordination polymerization of halide-substituted styrene.

1780 $\text{kg mol}_{\text{Sc}}^{-1} \text{h}^{-1}$, 而配合物**33^Y**和**33^{Lu}**的反应活性略低, 但处于同一个数量级. 由于配合物**48^{Sc}**中没有吡啶配体的螯合配位作用, 中心金属离子的Lewis酸性更强, 且配位空位点更多, 因此该配合物易与氟原子发生配位作用, 导致调控单体**M14**的反应活性显著降低, 仅为102 $\text{kg mol}_{\text{Sc}}^{-1} \text{h}^{-1}$. 随后, 崔冬梅等^[53]又利用配合物**33^{Sc}**和空间位阻更大的配合物**49^{Sc}** (图8), 实现了邻氟苯乙烯**M15**的立构规整可控配位聚合. 配合物**33^{Sc}**和**49^{Sc}**对立构规整度的调控能力相似, 间同聚合物的 $rrrr$ 构型含量均大于99%, 且熔点均为245 $^{\circ}\text{C}$. 但配合物**49^{Sc}**的反应活性更高, 可达1450 $\text{kg mol}_{\text{Sc}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

除了烷氧基取代苯乙烯和卤代苯乙烯, 李杨课题组^[54,55]还利用配合物**47^{Sc}**实现了胺基和硅烷取代的苯乙烯**M16**和**M17**的间同立构规整度可控的配位聚合, 聚合物的 $rrrr$ 构型含量均大于99%. 崔冬梅课题组^[56]则实现了甲硫基和异烯丙基取代苯乙烯**M18**、**M19**和**M20**的立构规整可控配位聚合. 以配合物**33^Y**为催化剂, 在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 的共同活化下, 单体

M18可以聚合生成 $rrrr$ 构型含量达到99%的间同聚合物. 由于甲硫基的配位作用, 在相同条件下单体**M18**的反应活性比苯乙烯低一个数量级. 2018年, 崔冬梅等^[57]利用单茂基钪配合物**50^{Sc}**实现了单体**M19**和**M20**立构规整可控配位聚合, 仅有苯乙烯的C=C双键可以发生聚合, 且聚合物的 $rrrr$ 构型含量均达到99%以上. 虽然配合物**33^{Sc}**和**35^{Sc}**同样可以实现单体**M19**配位聚合中间同立构规整度的调控, 但反应活性却远低于配合物**50^{Sc}**. 此外, 单体**M21**由于邻位取代基较大的位阻, 并不能在配合物**50^{Sc}**的催化下顺利发生聚合反应 (图9).

3 在2-乙烯基吡啶聚合中对立构规整度的调控

2-乙烯基吡啶的聚合物在电化学、自组装材料等方面有着广泛的应用^[58-60]. 2-乙烯基吡啶聚合中立构规整度的调控最早是由Natta等^[61,62]在1960年通过胺

图 9 应用于异烯丙基取代苯乙烯的立构规整度可控配位聚合的稀土金属配合物

Figure 9 The structures of rare earth metal complexes for stereospecific coordination polymerization of isopropenylstyrene.

基镁催化的阴离子聚合实现的。尽管能够制备得到具有结晶性的全同聚合物, 但无规聚合物同样也会作为杂质产生。

2011年, Mashima课题组^[63]利用配合物 51^Y (图10) 实现了2-乙烯基吡啶聚合中全同立构规整度的调控, *mmmm*构型含量最高可达95% (表4, 序号1), 但聚合物的分子量较低。此外通过添加含有活性C-H键的引发剂, 他们由C-H键活化反应实现了聚合物的端基官能团化。2015年, Rieger课题组^[64]通过调节配体取代基的结构, 初步实现了聚2-乙烯基吡啶中全同立构规整度的调控。由配合物 52^Y 、 53^Y 和 54^Y (图10) 所制备的聚合物中*mm*构型含量分别为44%、35%和61% (表4, 序号2~4), 即配体结构最不对称的配合物表现出最高的立构规整度调控能力。在动力学实验中, 配合物 54^Y 的聚合速率也是最快的。此外, 与苯乙烯配位聚合中调控立构规整度的机理是聚合物链末端调控(*mm*、*rr*和*mr*构型含量符合二项式分布)不同^[19], 2-乙烯基吡啶配位聚合中调控立构规整度的机理是活性中心对映异构调控, 即*mr*构型含量等于*rr*构型含量的二倍。通过计算得到, 配合物 54^Y 诱导产生*m*构型的概率最高, 为0.74。

徐铁齐课题组通过调节配体中桥联基团的长度, 实现了高分子量(最高超过 $100000 \text{ g mol}^{-1}$)、高全同立构规整度(*mm*构型含量最高达96%)的结晶性聚2-乙烯基吡啶的制备。随着桥联基团由配合物 55^Y 中的两个亚甲基逐渐增长为配合物 57^Y 中的四个亚甲基, 聚合物的*mm*构型含量由78%提高至96% (表4, 序号5~7)。三种配合物调控立构规整度的机理同样是活性中心对映异构调控, 配合物 57^Y 诱导*m*构型产生的概率最高, 为0.97。他们认为聚合机理为基团转移聚合, 如图11所示, 其中有有机钪配合物的烷基配体起到引发聚合的作用。徐铁齐等^[65]利用DFT计算发现生成全同立构聚合物的反应活化能较低, 进一步验证了配合物 57^Y 调控聚合物立构规整度的能力。此外, 三种配合物诱导产生的全同聚2-乙烯基吡啶均为结晶性聚合物, 熔点随着立构规整度的提高略有增大, 最高为 205°C 。2019年, 徐铁齐课题组^[66]进一步探索了稀土金属离子种类对2-乙烯基吡啶聚合中立构规整度调控效果的影响。通过改变有机钪配合物 58^{Ho} 的中心金属离子, 他们发现有机钪配合物 58^{Ho} 能够调控生成全同立构规整度最高的聚2-乙烯基吡啶, *mm*构型含量可达99%以上(表4, 序号8); 而有机镧配合物 58^{Lu} 所诱导的*mm*构型含量仅为44%。

图10 应用于2-乙烯基吡啶的立构规整度可控配位聚合的稀土金属配合物

Figure 10 The structures of rare earth metal complexes for stereospecific coordination polymerization of 2-vinylpyridine.

表 4 稀土金属配合物催化立构规整度可控的2-乙烯基吡啶的配位聚合

Table 4 Stereospecific coordination polymerization of 2-vinylpyridine catalyzed by rare earth metal catalysts

序号	配合物	反应活性 ^{a)}	立构规整度	M_n (g mol ⁻¹)	PDI	文献
1	51^Y	8.3	<i>mmmm</i> =95%	2300	1.1	[63]
2	52^Y	— ^{b)}	<i>mm</i> =44%, P_m =0.63	137000	1.18	[64]
3	53^Y	— ^{b)}	<i>mm</i> =35%, P_m =0.57	39000	1.00	[64]
4	54^Y	— ^{b)}	<i>mm</i> =61%, P_m =0.74	33000	1.06	[64]
5	55^Y	8.4	<i>mm</i> =78%, P_m =0.85	12100	1.03	[65]
6	56^Y	>42	<i>mm</i> =84%, P_m =0.89	66600	1.58	[65]
7	57^Y	50	<i>mm</i> =96%, P_m =0.97	155000	1.38	[65]
8	58^{Ho}	41.2	<i>mm</i> >99%	526000	1.65	[66]
9	59^Y	— ^{b)}	<i>mm</i> =87%, P_m =0.92	175200	1.12	[67]
10	60^{Lu}	>1260	<i>mm</i> =95%	21000	1.29	[60]
11	61^{Lu}	>630	<i>mm</i> =94%	25000	1.39	[60]
12	62^{Lu}	>630	<i>mm</i> =91%	27100	1.57	[60]
13 ^{c)}	62^{Lu}	>420	<i>mm</i> >99%	67900	1.69	[60]
14	64^{Sc}	>7.0	<i>mm</i> =59%	15900	1.66	[72]
15 ^{d)}	64^{Sc}	>6.3	<i>rr</i> =59%	21000	1.56	[72]
16	10^{Sc}	0.79	P_r =0.18	33500	1.31	[73]
17 ^{e)}	10^{Sc}	3.2	P_r =0.83	30400	1.44	[73]
18 ^{f)}	10^{Sc}	2.9	P_r =0.86	29400	1.30	[73]

a) 单位为kg mol_{Ln}⁻¹ h⁻¹; b) 作者未说明; c) 加入B(C₆F₅)₃作为活化剂; d) 加入[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]作为助催化剂; e) 加入2,6-二甲基吡啶作为助催化剂; f) 加入苯乙烯作为助催化剂

图 11 稀土金属配合物调控的2-乙烯基吡啶基团转移聚合机理

Figure 11 The proposed mechanism of group-transfer polymerization of 2-vinylpyridine catalyzed by rare earth metal catalysts.

2016年, Rieger课题组^[67]通过增大配体的空间位阻和不对称性, 利用配合物**59^Y** (图10)将聚2-乙烯基吡啶中*mm*构型含量提高至87% (表4, 序号9). 但是由于配合物**59^Y**的引发效率仅为12%, 因此聚合物的分子量

明显高于理论值. 配合物**59^Y**调控2-乙烯基吡啶聚合立构规整度的机理仍然是活性中心对映异构调控, 其诱导生成*m*构型的概率为0.92. 此时, 聚合物已经成为准结晶性聚合物, 在长时间高温退火后, 可以在差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)检测图谱中观察到聚合物的熔融峰.

2018年, 徐铁齐等^[60]又利用结构简单的三烷基镧配合物将聚2-乙烯基吡啶中*mm*构型的含量提高至99%以上. 在以甲苯为溶剂的条件下, 烷基镧配合物的轴向配体会对聚合物的*mm*构型含量有微弱的影响. 相比于双吡啶配位的配合物**62^{Lu}**, 配合物**60^{Lu}**和**61^{Lu}**诱导的*mm*构型含量由91%提高至95% (表4, 序号10~12). 但另一方面, 他们发现溶剂的配位性则会显著影响聚合物中立构规整度的调控以及反应活性. 以配合物**60^{Lu}**作为催化剂, 在THF溶剂中制备的聚合物的*mm*构型含量仅为36%, 同时反应活性由甲苯中的1260 kg mol_{Lu}⁻¹ h⁻¹降低至仅39 kg mol_{Lu}⁻¹ h⁻¹. 而如果采用B(C₆F₅)₃活化催化剂, 聚合物的*mm*构型含量则会

略有提高. 以配合物 62^{Lu} 为例, 在加入2当量 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 后, mm 构型含量由91%提高至99%以上(表4, 序号13). 此外, 额外加入的Lewis碱则会降低聚合物的立构规整度. Lewis碱的碱性越强, 浓度越高, 则聚合物中 mm 构型含量越低. 利用反复添加、除去Lewis碱的方法, 徐铁齐课题组实现了无规-全同多嵌段共聚物的制备. 随后, 徐铁齐等^[68]利用配合物 62^{Lu} , 在 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 的活化下, 实现了2,5-二乙烯基吡啶的高区域选择性、高立构规整度的配位聚合. 聚合仅发生在2,5-二乙烯基吡啶的2号位双键上, 并且相应聚合物的 mm 构型含量仍然可以达到99%以上. 此外, 2019年, 徐铁齐和宛新华等^[69]利用 $mmmm$ 构型含量达到99%的高全同立构规整度的聚2-乙烯基吡啶与有机酸相结合, 制备得到了多种手性螺旋高分子.

2018年, 罗云杰等^[70]则利用配合物 43^{Y} , 在 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 活化的条件下, 制备得到了全同聚2-乙烯基吡啶, mm 构型含量可达到99%. 他们发现, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 的活化作用和对称的配体结构, 均是影响聚合物中立构规整度调控的重要因素. 随后, 罗云杰课题组^[71]利用邻- N,N -二甲基苄基作为螯合配体, 合成了多种有机稀土配合物, 并发现在有2-乙烯基吡啶的聚合反应中, 有机钪配合物 63^{Y} 表现出最高的反应活性和最高的全同立构规整度的调控能力, 诱导生成 m 构型的概率为0.98. 此外, 在单体完全转化的情况下, 聚合物的分子量随单体投料比线性增长, 分子量分布约为1.2, 并且随着新单体的补充, 聚合物分子量会持续增大, 说明配合物 63^{Y} 催化的聚合为活性聚合.

相比于全同立构规整度的成功调控, 稀土金属配合物实现2-乙烯基吡啶配位聚合中间同立构规整度调控的报道却极少. 直到2020年, 徐铁齐和罗云杰等课题组才实现了高间同立构规整度的聚2-乙烯基吡啶的制备. 罗云杰课题组^[72]采用双核钪配合物 64^{Sc} 作为催化剂, 利用有机硼酸盐实现了2-乙烯基吡啶聚合中由全同立构规整度调控向间同立构规整度调控的转变. 在不加入有机硼酸盐的反应条件下, 配合物 64^{Sc} 可以实现较弱的全同立构调控, 聚合物的 mm 构型含量为59%; 而在加入 $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 后, 聚合物优势构型转变为间同立构, rr 构型含量达到59%(表4, 序号14, 15). 将反应温度由室温降低至 -20°C 后, 聚合物的 rr 构型含量进一步提高至63%. 此外, 他们还发现具有与配合物 64^{Sc} 相似结构的单核稀土金属配合物, 同样

可以利用有机硼酸盐实现2-乙烯基吡啶配位聚合中由全同立构调控转变为间同立构调控. 同年, 徐铁齐课题组^[73]采用双烷基配位的单茂基稀土金属配合物 10^{Sc} 作为催化剂, 利用吡啶、有机膦配体、苯乙烯等Lewis碱, 同样实现了2-乙烯基吡啶聚合中由全同立构规整度调控向间同立构规整度调控的转变. 在不加入Lewis碱时, 配合物 10^{Sc} 表现出全同立构的调控能力, 诱导生成 r 构型的概率为0.18; 而加入二甲基吡啶后, 配合物 10^{Sc} 转变为具有间同立构调控能力, 诱导生成 r 构型的概率为0.83; 即使采用Lewis碱性较弱的苯乙烯, 10^{Sc} 诱导生成 r 构型的概率仍可达0.86, 并且仅有2-乙烯基吡啶会发生聚合反应, 但此时需要加入与2-乙烯基吡啶等当量的苯乙烯(表4, 序号16~18).

4 在其他类型单体聚合中对立构规整度的调控

2001年, Yasuda等^[74]利用单茂基镧配合物 65^{La} (图12)实现了甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA, 图13)聚合中间同立构规整度的调控. 在 -78°C 的反应温度下, 聚合物的 rr 构型含量达到91%, 但此时反应速率和稀土金属配合物的引发效率均较低. 虽然将反应温度提高至 25°C 可以有效提高聚合速率, 但聚合物的 rr 构型含量降低至仅74%. 2006年, Schuchardt课题组^[75]则利用1,3-二烯酮亚胺化合物配位的有机钐配合物 66^{Sm} (图12)实现了MMA聚合中全同立构规整度的调控, mm 构型含量最高可达67%. 2010年, 崔冬梅

图12 应用于其他类型单体的立构规整度可控配位聚合的稀土金属配合物

Figure 12 The structures of rare earth metal complexes for stereospecific coordination polymerization of other olefins.

图13 应用于立构规整度可控配位聚合的其他类型单体
Figure 13 The structures of other olefins for stereospecific coordination polymerization.

课题组^[76]以CGC配合物**67** (图12)作为催化剂, 在不同反应条件下, 分别实现了MMA聚合中间同立构规整度, 以及全同立构规整度的调控. 本体聚合的条件下, 配合物**67**^{Sc}虽然表现出较高的反应活性, 但仅能实现无规聚合物的制备. 当采用非极性溶剂(例如苯)时, 尽管反应活性略有降低, 但实现了室温条件下MMA聚合中全同立构规整度的调控, 聚合物的 mm 构型含量达到80%. 如果换为极性溶剂, 例如THF, 配合物**67**^{Sc}对于立构规整度的调控又转变为间同立构, rr 构型含量达到61%. 如果进一步将反应温度由室温降低至 -20°C , 聚合物的 rr 构型含量则进一步提高至74%. 此外, 当采用THF作为溶剂时, 正丁基锂不仅可以将反应活性提高至 $1116\text{ kg mol}_{\text{Ln}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 还可以进一步将 rr 构型含量提高至80%. 配合物**67**Sm也表现出相似的立构规整度调控能力, 但相同条件下聚合物的 mm 或 rr 构型含量均较低.

α -亚甲基- γ -丁内酯可以看作是甲基丙烯酸酯的衍生物, 因此同样可以利用稀土金属配合物实现立构规整可控的配位聚合. 2012年, Chen等^[77]利用有机钪配合物**68**^Y实现了 β -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯**M22** (图13)立构规整可控的配位聚合, 在室温条件下制备得到 mm 构型含量达到91%的全同立构聚合物. 由于较高的立构规整度, 该聚合物难以溶解于常规有机溶剂中, 如二氯甲烷、 N,N -二甲基甲酰胺、二甲亚砜等, 并且表现出极高的玻璃化转变温度, 达到 $288\sim 290^{\circ}\text{C}$. 但在相同条件下, 配合物**68**^Y却无法调控 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯**M23**的配位聚合中的立构规整度, 仅能制备得到 rr 构型含量约为33%的无规聚合物. 随后, Chen课题组^[78]还利用茚基负离子配位的稀土金属配合**69**, 同样

实现了单体**M22**配位聚合中全同立构规整度的调控. 具有不同离子半径的稀土金属配合物均表现出相似调控立构规整度的能力, 聚合物的玻璃化转变温度均在 $280\sim 304^{\circ}\text{C}$ 之间. 其中有有机镓配合物**69**^{Dy}的反应活性相对最高, 聚合物的 mm 构型含量达到91%.

2017年, 侯召民等^[10]利用极性基团协助活化的聚合策略, 采用单茂基钪配合物**70**^{Sc}实现了一系列带有极性取代基的 α -烯烃的间同立构规整可控配位聚合, 大部分聚合物的 $rrrr$ 构型含量均可以达到95%以上. 对于 β -苯氧基取代的单体**M24** (图13), 虽然配合物**70**^{Sc}能够诱导配合聚合顺利进行, 但是配体位阻稍大的配合物**39**^{Sc}则无法引发聚合发生, 说明催化剂的配体位阻对聚合活性影响较高. 而对于非烷氧基取代的单体**M25**, 即使是在配合物**70**^{Sc}的催化作用下也无法顺利聚合, 说明 α -烯烃中的极性取代基对聚合活性有促进作用. 对于脂肪族烷氧基取代的单体**M26**、苯硫基和正己硫基取代的单体**M27**和**M28**, 在室温反应24 h后, 单体转化率均可以达到90%, 并且聚合物的 $rrrr$ 构型含量均大于95%. 而苯硒基取代的单体**M29**同样具有较高的反应活性, 但相应聚合物中 $rrrr$ 构型含量略低, 约为92%. 他们还尝试将二苯基膦和二苯基胺取代的 α -烯烃的配位聚合, 但由于取代基的空间位阻较大, 配位能力较强, 聚合活性较低. 随后, 侯召民等以单体**M27**作为模型, 利用DFT计算进一步验证了, 极性基团与催化剂中心金属的配位作用的确会对聚合反应起到活化作用.

5 在自由基聚合中对立构规整度的调控

稀土离子除了能够与特定配体形成配合物后调控配位聚合中的立构规整度, 还能够利用其本身与极性取代基的配位能力实现丙烯酸酯、丙烯酰胺等极性烯烃单体的自由基聚合中立构规整度的调控^[4,79-81]. 而将立构规整度调控方法进一步应用于活性/可控自由基聚合中, 就可以实现聚合物分子量和立构规整度的同时调控^[1,82-85]. 2020年, 付雪峰等^[86]利用催化量三氟甲磺酸镧等稀土离子的配位作用, 实现了可见光诱导卟啉钪配合物调控的 N,N -二甲基丙烯酰胺的立构规整度可控自由基聚合, 聚合物中全同立构链段的 m 和 mm 构型含量分别提高至94%和87%. 当 m 和 mm 构型含量达到88%和78%及以上时, 聚合物由非结晶性转变为

结晶性. 随着全同立构规整度的提高, 聚合物的结晶过程由冷结晶转变为热结晶, 结晶温度和熔融温度逐渐提高, 同时结晶焓和熔融焓也逐渐增大. 此外, 他们还发现离子半径会显著影响稀土离子调控立构规整度的能力.

6 总结与展望

立构规整度对聚合物的理化性质有着巨大的影响. 立构规整可控聚合物的制备对发展具有新颖性质的材料至关重要. 虽然在传统非极性聚合物中引入极性基团, 可以显著改善聚合物的各种理化性质, 但如何实现含有极性官能团的单体的配位聚合, 尤其是立构规整可控的聚合, 成为近年来研究的重点和难点.

本文介绍了近20年以来稀土金属配合物催化的立构规整可控配位聚合的发展历程和最新进展, 重点关注于苯乙烯、取代苯乙烯、2-乙烯基吡啶以及甲基丙烯酸酯衍生物和 α -烯烃作为单体时, 稀土金属配合物对于聚合物立构规整度的调控能力, 以及单体中取代基对配合物反应活性的影响. 稀土金属配合物具有丰富多变的配体结构和配位模式, 稀土金属的离子半径和Lewis酸性可以实现精细调节. 因此, 稀土金属配合物展现出优异的调控聚合物立构规整度的能力, 并且其反应活性也可以通过调节配体结构和中心金属离子得以优化.

对于苯乙烯, 通过调节配体结构的对称性, 稀土金属配合物既可以实现间同聚苯乙烯的合成, 也可以实现全同聚苯乙烯的制备. 对于含有极性取代的苯乙烯和 α -烯烃, 不仅可以通过调节稀土金属配合物的配体结构和中心金属离子, 不断优化配位聚合的反应活性; 还发现在优化配体结构后, 单体的极性官能团与中心金属的配位作用反而有助于提高反应活性和立构规整度. 对于取代苯乙烯、2-乙烯基吡啶和 β -甲基 α -亚甲基- γ -丁内酯, 在调节配合物的结构、活性剂种类和溶剂的Lewis碱性等条件实现聚合物立构规整度的调控后, 所制备的聚合物表现出更加独特的理化性质.

经过近20年的发展, 稀土金属配合物催化的立构规整可控配位聚合取得了长足的进展, 可以制备多种单体结构不同、立构规整度不同的聚合物. 但是该领域中仍然存在诸多挑战和有待解决的问题, 包括: (1) 不同的配体结构、单体种类, 稀土金属的离子半径和Lewis酸性等对聚合活性和聚合物立构规整度影响的机制; (2) 设计合成性能更优异、单体普适性更高的催化体系; 同时利用极性取代基对聚合活性的促进作用进一步丰富立构规整可控的聚合物的种类; (3) 利用目前已发展的方法, 制备不同单体的嵌段共聚物及同种单体的立构嵌段共聚物; (4) 系统性地考察极性官能团修饰的立构规整度可控的聚合物的理化性质和应用前景.

参考文献

- 1 Shanmugam S, Boyer C. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 9988–9999
- 2 Kametani Y, Sawamoto M, Ouchi M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 10905–10909
- 3 Jia HB, Song Y, Hang ZS. *Polymer Materials*. 2nd Ed. Nanjing: Nanjing University Press, 2013 (in Chinese) [贾红兵, 宋晔, 杭祖圣. 高分子材料. 第二版. 南京: 南京大学出版社, 2013]
- 4 Satoh K, Kamigaito M. *Chem Rev*, 2009, 109: 5120–5156
- 5 Pan ZR. *Polymer Chemistry*. Advanced Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2007 (in Chinese) [潘祖仁. 高分子化学, 增强版. 北京: 化学工业出版社, 2007]
- 6 Natta G, Pino P, Mazzanti G, Longi P. *Gazz Chim Ital*, 1958, 88: 219–228
- 7 Natta G. *Science*, 1965, 147: 261–272
- 8 Hou Z, Luo Y, Li X. *J Organomet Chem*, 2006, 691: 3114–3121
- 9 Nishiura M, Hou Z. *BCSJ*, 2010, 83: 595–608
- 10 Wang C, Luo G, Nishiura M, Song G, Yamamoto A, Luo Y, Hou Z. *Sci Adv*, 2017, 3: e1701011
- 11 Huang J, Liu Z, Cui D, Liu X. *ChemCatChem*, 2018, 10: 42–61
- 12 Wang H, Yang Y, Nishiura M, Higaki Y, Takahara A, Hou Z. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3249–3257

- 13 Wang H, Zhao Y, Nishiura M, Yang Y, Luo G, Luo Y, Hou Z. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12624–12633
- 14 Malanga M. *Adv Mater*, 2000, 12: 1869–1872
- 15 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, Uoi M. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464–2465
- 16 Kirillov E, Lehmann CW, Razavi A, Carpentier JF. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 12240–12241
- 17 Luo Y, Baldamus J, Hou Z. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13910–13911
- 18 Rodrigues AS, Kirillov E, Lehmann C, Roisnel T, Vuillemin B, Razavi A, Carpentier JF. *Chem Eur J*, 2007, 13: 5548–5565
- 19 Sarazin Y, de Frémont P, Annunziata L, Duc M, Carpentier JF. *Adv Synth Catal*, 2011, 353: 1367–1374
- 20 Laur E, Louyriac E, Dorcet V, Welle A, Vantomme A, Miserque O, Brusson JM, Maron L, Carpentier JF, Kirillov E. *Macromolecules*, 2017, 50: 6539–6551
- 21 Hitzbleck J, Beckerle K, Okuda J. *J Organomet Chem*, 2007, 692: 4702–4707
- 22 Fang X, Li X, Hou Z, Assoud J, Zhao R. *Organometallics*, 2009, 28: 517–522
- 23 Li X, Wang X, Tong X, Zhang H, Chen Y, Liu Y, Liu H, Wang X, Nishiura M, He H, Lin Z, Zhang S, Hou Z. *Organometallics*, 2013, 32: 1445–1458
- 24 Jaroschik F, Shima T, Li X, Mori K, Ricard L, Le Goff XF, Nief F, Hou Z. *Organometallics*, 2007, 26: 5654–5660
- 25 Nishiura M, Mashiko T, Hou Z. *Chem Commun*, 2008, 2019–2021
- 26 Pan L, Zhang K, Nishiura M, Hou Z. *Macromolecules*, 2010, 43: 9591–9593
- 27 Guo F, Nishiura M, Li Y, Hou Z. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2014, 52: 1509–1513
- 28 Luo Y, Feng X, Wang Y, Fan S, Chen J, Lei Y, Liang H. *Organometallics*, 2011, 30: 3270–3274
- 29 Luo Y, Chi S, Chen J. *New J Chem*, 2013, 37: 2675–2682
- 30 Luo Y, Chen J. *J Organomet Chem*, 2018, 863: 10–14
- 31 Jian Z, Tang S, Cui D. *Chem Eur J*, 2010, 16: 14007–14015
- 32 Jian Z, Cui D, Hou Z. *Chem Eur J*, 2012, 18: 2674–2684
- 33 Pan Y, Rong W, Jian Z, Cui D. *Macromolecules*, 2012, 45: 1248–1253
- 34 Lin F, Wang X, Pan Y, Wang M, Liu B, Luo Y, Cui D. *ACS Catal*, 2016, 6: 176–185
- 35 Lei Y, Wang Y, Luo Y. *J Organomet Chem*, 2013, 738: 24–28
- 36 Zhang Z, Cai ZY, Pan YP, Dou YL, Li SH, Cui DM. *Chin J Polym Sci*, 2019, 37: 570–577
- 37 Natta G, Danusso F, Sianesi D. *Makromol Chem*, 1958, 28: 253–261
- 38 Xu G, Lin S. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15: 873–877
- 39 Arai T, Suzuki S, Ohtsu T. Homo- and copolymerization of styrene by bridged zirconocene complex with benz indenyl ligand. In: *Olefin Polymerization*. ACS Symposium Series American Chemical Society, 1999, 749: 66–80
- 40 Rodrigues AS, Kirillov E, Roisnel T, Razavi A, Vuillemin B, Carpentier JF. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7240–7243
- 41 Annunziata L, Rodrigues AS, Kirillov E, Sarazin Y, Okuda J, Perrin L, Maron L, Carpentier JF. *Macromolecules*, 2011, 44: 3312–3322
- 42 Tan C, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 7192–7200
- 43 Odian G. *Principles of Polymerization*. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004
- 44 Liu D, Wang R, Wang M, Wu C, Wang Z, Yao C, Liu B, Wan X, Cui D. *Chem Commun*, 2015, 51: 4685–4688
- 45 Liu D, Wang M, Wang Z, Wu C, Pan Y, Cui D. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 2714–2719
- 46 Shi X, Nishiura M, Hou Z. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14812–14817
- 47 Liu D, Yao C, Wang R, Wang M, Wang Z, Wu C, Lin F, Li S, Wan X, Cui D. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5205–5209
- 48 Chai Y, Wang L, Liu D, Wang Z, Run M, Cui D. *Chem Eur J*, 2019, 25: 2043–2050
- 49 Wang R, Liu D, Li X, Zhang J, Cui D, Wan X. *Macromolecules*, 2016, 49: 2502–2510
- 50 Liu D, Wang M, Chai Y, Wan X, Cui D. *ACS Catal*, 2019, 9: 2618–2625
- 51 Guo F, Jiao N, Jiang L, Li Y, Hou Z. *Macromolecules*, 2017, 50: 8398–8405
- 52 Wang Z, Wang M, Liu J, Liu D, Cui D. *Chem Eur J*, 2017, 23: 18151–18155
- 53 Wang T, Liu D, Cui D. *Macromolecules*, 2019, 52: 9555–9560
- 54 Shi Z, Guo F, Li Y, Hou Z. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2015, 53: 5–9
- 55 Guo F, Wang B, Ma H, Li T, Li Y. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2016, 54: 735–739

- 56 Wang Z, Liu D, Cui D. *Macromolecules*, 2016, 49: 781–787
- 57 Zhang Z, Dou Y, Li S, Cui D. *Polym Chem*, 2018, 9: 4476–4482
- 58 Jang SG, Audus DJ, Klinger D, Krogstad DV, Kim BJ, Cameron A, Kim SW, Delaney KT, Hur SM, Killops KL, Fredrickson GH, Kramer EJ, Hawker CJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6649–6657
- 59 Kang NG, Cho B, Kang BG, Song S, Lee T, Lee JS. *Adv Mater*, 2012, 24: 385–390
- 60 Yan C, Xu TQ, Lu XB. *Macromolecules*, 2018, 51: 2240–2246
- 61 Natta G, Mazzanti G, Dall'asta G, Longi P. *Makromol Chem*, 1960, 37: 160–162
- 62 Natta G, Mazzanti G, Longi P, Dall'Asta G, Bernardini F. *J Polym Sci*, 1961, 51: 487–504
- 63 Kaneko H, Nagae H, Tsurugi H, Mashima K. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19626–19629
- 64 Altenbuchner PT, Adams F, Kronast A, Herdtweck E, Pöthig A, Rieger B. *Polym Chem*, 2015, 6: 6796–6801
- 65 Xu TQ, Yang GW, Lu XB. *ACS Catal*, 2016, 6: 4907–4913
- 66 Xu TQ, Yu ZQ, Li CH. *Polyhedron*, 2019, 165: 68–72
- 67 Kronast A, Reiter D, Altenbuchner PT, Vagin SI, Rieger B. *Macromolecules*, 2016, 49: 6260–6267
- 68 Yan C, Liu ZX, Xu TQ. *Polym Chem*, 2020, 11: 2044–2052
- 69 Yan Z, Cai S, Tan J, Zhang J, Yan C, Xu T, Wan X. *ACS Macro Lett*, 2019, 8: 789–794
- 70 Mou Z, Zhuang Q, Xie H, Luo Y, Cui D. *Dalton Trans*, 2018, 47: 14985–14991
- 71 Li M, Wang C, Chen J, Guo Z, Mou Z, Luo Y. *Dalton Trans*, 2018, 47: 15967–15976
- 72 Wang C, Chen J, Xu W, Mou Z, Yao Y, Luo Y. *Inorg Chem*, 2020, 59: 3132–3141
- 73 Wang Y, Duan JB, Liu ZX, Xu TQ. *Polym Chem*, 2020, 11: 3434–3438
- 74 Tanaka K, Furo M, Ihara E, Yasuda H. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2001, 39: 1382–1390
- 75 Fabri F, Mutterle RB, Oliveira W, Schuchardt U. *Polymer*, 2006, 47: 4544–4548
- 76 Jian Z, Zhao W, Liu X, Chen X, Tang T, Cui D. *Dalton Trans*, 2010, 39: 6871–6876
- 77 Hu Y, Miyake GM, Wang B, Cui D, Chen EYX. *Chem Eur J*, 2012, 18: 3345–3354
- 78 Hu Y, Wang X, Chen Y, Caporaso L, Cavallo L, Chen EYX. *Organometallics*, 2013, 32: 1459–1465
- 79 Isobe Y, Nakano T, Okamoto Y. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2001, 39: 1463–1471
- 80 Isobe Y, Fujioka D, Habaue S, Okamoto Y. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7180–7181
- 81 Habaue S, Isobe Y, Okamoto Y. *Tetrahedron*, 2002, 58: 8205–8209
- 82 Lutz JF, Neugebauer D, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6986–6993
- 83 Ray B, Isobe Y, Morioka K, Habaue S, Okamoto Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2003, 36: 543–545
- 84 Lutz JF, Jakubowski W, Matyjaszewski K. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 486–492
- 85 Sun Y, Fu L, Olszewski M, Matyjaszewski K. *Macromol Rapid Commun*, 2019, 40: 1800877
- 86 Wu Z, Peng CH, Fu X. *Polym Chem*, 2020, 11: 4387–4395

Stereospecific coordination polymerization of vinyl monomers mediated by rare earth metal complexes

Zhenqiang Wu^{1,3}, Xuefeng Fu^{2,3*}

¹ Advanced High Temperature Structural Material Laboratory, AECC Beijing Institute of Aeronautical Material, Beijing 100095, China

² National Natural Science Foundation of China, Department of Chemical Sciences, Beijing 100085, China

³ State Key Lab of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding author (email: fuxf@nsfc.gov.cn)

Abstract: The stereospecific polymerization is one of the most critical topics in polymer sciences, due to the significant influence of tacticity on the properties of polymers. This review summarizes recent progress in stereospecific coordination polymerization mediated by rare earth metal complexes. The stereospecific coordination polymerization is achieved by optimizing the structures of ligands, the rare earth metal ions, and the polymerization conditions, while styrene, polar substituted styrenes, 2-vinylpyridine and other olefins are used as monomers. The properties of resulting polymers are significantly influenced by the structure of monomers, and the tacticity of polymers.

Keywords: rare earth metal complex, coordination polymerization, stereospecific polymerization

doi: [10.1360/SSC-2020-0146](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0146)