

后过渡金属催化乙烯齐聚与聚合进展

王一清¹, 黄传兵^{1,2}, 张文娟^{1,3}, 孙文华^{1,2*}

(1. 中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 北京服装学院 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:石化工业最重要的产品是聚烯烃, 其中大部分与聚乙烯相关, α -烯烃不仅是重要的共聚单体, 也是精细化工的基本原料, 乙烯工业发展程度代表了一个国家石化技术的水平。后过渡金属催化剂作为新型催化体系, 能够高效催化乙烯齐聚和聚合, 并且乙烯聚合可制备新型聚乙烯树脂。通过对配体的修饰, 提高后过渡金属配合物催化活性, 增加催化体系的热稳定性, 仍然是当前催化剂设计的重要课题; 实现对所得聚乙烯微观结构的控制, 提高聚烯烃宏观性质是产业化的重要基础。本文基于配合物催化剂配体骨架设计为基础, 集中讨论了铁、钴和镍配合物用于乙烯聚合和齐聚的性质比较; 特别是集中展示了我们近期研究工作, 综述了后过渡金属催化剂的新进展。

关键词:后过渡金属催化剂; 乙烯齐聚; 乙烯聚合; 铁配合物; 钴配合物; 镍配合物

在石化工业中聚乙烯和 α -烯烃是两大主要产品; 聚乙烯具有优良的力学性能、加工性能、耐化学腐蚀性等, 是最主要的聚烯烃塑料品种, 大量用于薄膜、管材和包装材料等; α -烯烃不仅是共聚单体, 而且是精细化工的基础原料, 如用于合成洗涤剂、增塑剂和润滑油等。在聚烯烃工业 60 年与 α -烯烃工业 30 年的过程中, 乙烯齐聚和聚合产业始终呈现蓬勃发展的态势。近二十年, Brookhart 组发现了二亚胺镍钯催化乙烯聚合^[1], 引发了后过渡金属配合物催化乙烯聚合研究的热潮; Brookhart 和 Gibson 两个课题组发现的铁钴配合物催化乙烯聚合^[2, 3], 更是把后过渡金属催化烯烃聚合带入了研究的新活跃期。世界各国学术界和产业界积极参与到相关研究中, 取得了大量的研究数据, 相关研究成果已经有了一些很好的综述文章^[4~11], 然而, 相关研究存在催化剂模型相对较少, 研究过于集中在配体上取代基的修饰与聚合条件的调控。

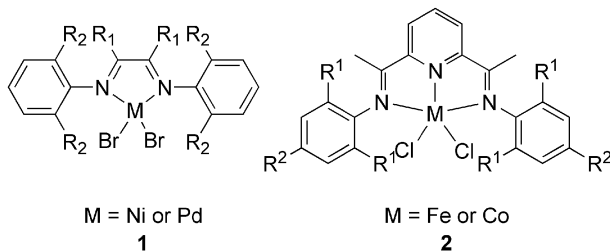


图 1 代表性后过渡金属配合物催化剂

Figure 1 The representative late transition metal complex pre-catalyst

然而, 后过渡金属配合物催化剂通常具有热稳定性差^[6, 8, 9, 11, 12]的缺点, 给研究者的印象就是难于发展成为产业化的工艺体系, 使得后过渡金属催化剂的研究呈现下降的趋势。除了乙烯齐聚^[13~15]外, 针对后过渡金属催化乙烯聚合产物结构进行研究, 不难发现: 铁钴配合物催化剂获得了高度线性聚乙烯^[16~19], 镍配合物催化剂获得了高度支化的聚烯烃^[10, 20~22]。因此, 后过渡金属催化乙烯聚合所得聚合

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2016. 09. 005

收稿: 2016-05-22; 修回: 2016-06-26;

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1362204, 21374123, 51473170);

作者简介: 王一清(1995-) 中国科学院大学生创新实践训练计划(中国石油大学本科生), 化学工程与工艺;

* 通讯联系人, Fax: 86-10-62618239; E-mail: whsun@iccas. ac. cn.

物不仅具有特定结构和性能,还具有聚烯烃新材料的特征;而且,催化剂热稳定性并非是无法逾越的技术壁垒,我们通过研究获得了热稳定性高的后过渡金属配合物催化剂^[14, 23, 24]。本文结合我们的工作,按照配体分类,综述了后过渡金属配合物催化乙烯齐聚和聚合的最新进展。

1 铁和钴配合物催化剂

铁是地壳中过渡金属含量丰度最高的元素,动植物对铁有良好的耐受性,铁成本低廉。自从二亚胺吡啶铁和钴配合物高活性催化乙烯聚合研究报道以来^[2, 3],很多课题组开展了三齿氮配位铁和钴配合物催化乙烯性能的研究。本文按照所用配体的配位数和配位原子种类的差异,展开讨论。

1.1 三齿氮配位铁和钴配合物催化剂

二亚胺吡啶铁和钴配合物用于催化乙烯聚合具有里程碑意义^[2, 3],诱发了世界范围的铁和钴配合物催化乙烯聚合研究。其中,关于2,6-二亚胺吡啶类铁和钴配合物的衍生化与催化研究颇具影响力。

1.1.1 2,6-二亚胺吡啶铁和钴配合物及其衍生物 在 Brookhart^[2]和 Gibson^[3]课题组报道的二亚胺吡啶配位铁和钴催化乙烯齐聚与聚合的研究中,取代基的位阻效应具有重要影响,影响着乙烯配位和插入以及链转移的速率。当苯环上两个邻位取代基位阻较大时,铁配合物催化乙烯聚合得到高分子量的聚乙烯,与之对应,邻位取代基位阻较小时,则得到乙烯齐聚产物(α -烯烃)。然而,当苯环上的邻位变为单取代基时,形成的配合物 **3** 在 MAO 作用下只能催化乙烯齐聚,其中取代基 R 为甲基时活性最高,为 $5.0 \times 10^6 \text{ kg(oligomer)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

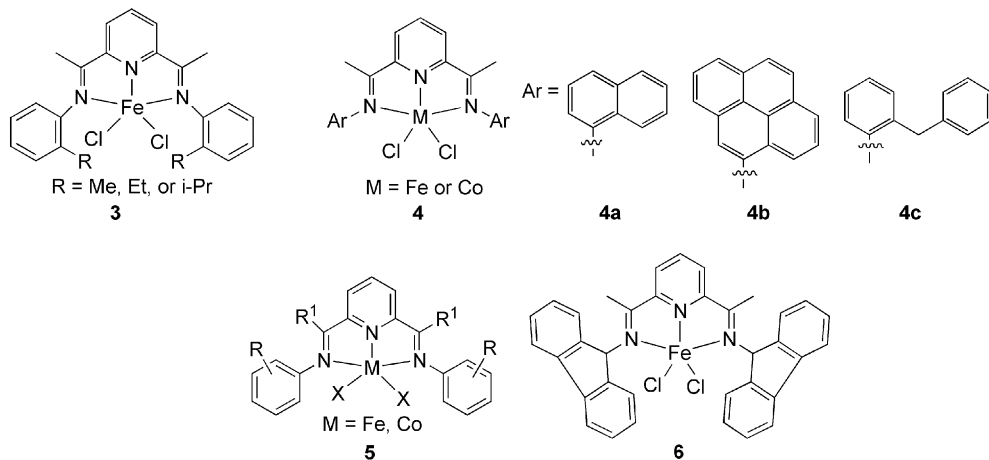


图2 衍生化的二亚胺吡啶铁和钴配合物

Figure 2 Derivatized bis(imino)pyridyliron and cobalt complexes

将2,6-二亚胺吡啶配体中苯环使用其它芳香基(萘基、蒽基或2-苯基苄基)取代所形成的铁和钴配合物(**4**)^[26],提高了乙烯聚合的活性,达到 $4.08 \times 10^7 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$;甚至优于最早报道的高活性铁配合物(**2**)^[2]。不仅如此,改变芳基的位阻,可以调控聚合物分子量;空间位阻越大,聚合物分子量越高。Gibson 组^[27]系统研究了衍生化铁配合物 **5**,发现通过改变苯环上取代基 R 可以调控铁配合物催化乙烯齐聚的性能,其 α -烯烃分布符合 Schulz-Flory 规律,而且 α -烯烃的选择性超过 99%;同时还发现 $\text{R}^1 = \text{Me}$ 形成的催化剂体系的活性普遍高于 $\text{R}^1 = \text{H}$ 形成的催化剂体系。钴配合物展示了与铁配合物基本一致的催化规律,但是钴催化剂活性比其铁同系物低两个数量级。当使用苄基替代二亚胺吡啶配体中苯环时,形成的铁配合物 **6**^[28]催化活性可保持 $(4.21 \times 10^6 \text{ g(oligomer)}) \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$,获得高 α -烯烃选择性的齐聚产物。

为了获得乙烯反应的活性中心信息,针对铁配合物 **2** 催化体系的 $\text{LFeCl}_2/\text{AlMe}_3$ 和 $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{L} =$ 二亚胺吡啶)中间体进行了谱学表征^[29],认为其中间体具有 $[\text{LFe(II)Me}(-\text{Me})_2\text{AlMe}_2]$ 结构。如果将

该类配合物用 SiO_2 负载,可提高热稳定性(70°C),得到形态良好和相对分子量提高的聚乙烯。

针对二亚胺吡啶金属催化剂热稳定性差的问题,我们组采用二苯甲基取代的苯胺衍生物与 2,6-二乙酰吡啶反应和制备铁和钴配合物 **7**~**10**^[30~35],催化结果表明大位阻基团的引入,有效地提高了催化体系的热稳定性。不仅如此,所得聚乙烯均为高度线性和分子量分布窄,具有良好的工业应用前景。例如,模型 **7**^[31] 的铁配合物催化剂在 80°C 和 MMAO 活化下聚合活性达到 $2.2 \times 10^7 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Fe}) \cdot \text{h}^{-1}$; 与之对应的钴同系物^[32] 催化乙烯聚合活性稍低,也仍达到 $9.87 \times 10^6 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$,得到的聚乙烯($M_w = 100 \sim 330 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)分子量分布窄 ($M_w/M_n = 1.9 \sim 4.0$),具有潜在应用价值。当采用不对称的大位阻取代基时,生成的 4,6-二(二苯甲基)苯基取代的金属配合物 **8** 乙烯聚合活性高,产生高度线性和窄分布的聚乙烯^[36]。

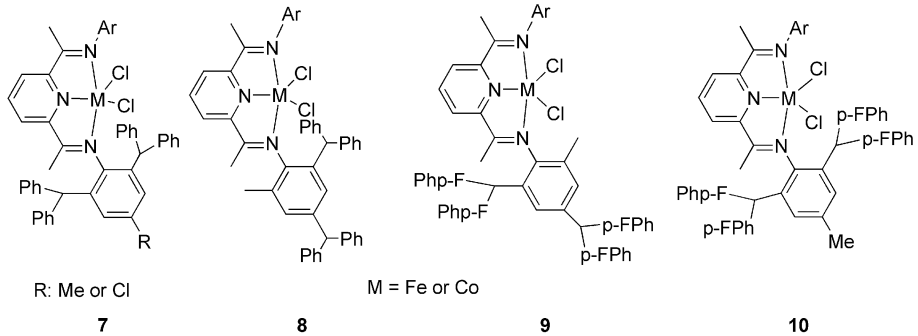


图3 组内开发的铁、钴配合物

Figure 3 The iron and cobalt complexes developed in our group

进一步地在二苯甲基中引入吸电子的氟取代基所形成的金属配合物 **9**^[19] 比 **8** 表现更高的催化活性。模型 **10** 的钴配合物^[37] 催化活性均在 $1.0 \times 10^7 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$ 以上,是目前钴催化剂中文献报道的最好活性,可制得聚乙烯蜡产物;由 **10** 的铁配合物^[38] 所制得的聚乙烯分子量与另一侧芳基的取代基大小直接关联:聚乙烯分子量由高到低依次为: $i\text{-Pr} > \text{Et} > \text{Me}$ 。

另外值得提及的就是双核杂核金属配合物催化剂体系,模型 **11** 的铁和钴配合物在 MAO 或 MMAO 作用下^[39],催化催化活性高达 $4.0 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。与之对应,模型 **12** 的铁^[40] 和钴配合物^[17] 在 MAO 或 MMAO 作用下,催化乙烯聚合活性分别达 $1.3 \times 10^7 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$ 及 $1.2 \times 10^7 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。通常双核配合物比其单核类似物活性高,呈现更好的热稳定性和更长的催化寿命。

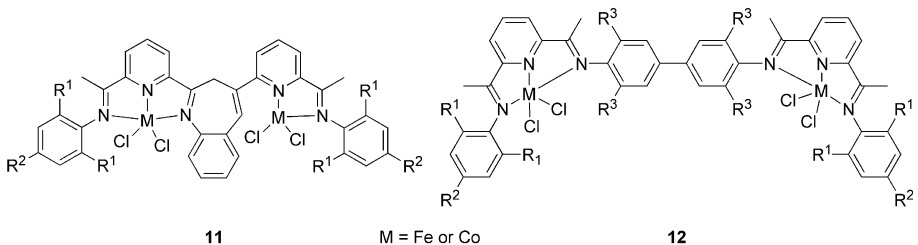


图4 双核金属配合物

Figure 4 Bimetallic late transition metal complexes

1.1.2 杂氮芳香基-亚胺吡啶配体 在研究二亚胺吡啶金属配合物催化剂的同时,研究者也在设计其它新型配体,特别是配位状态完全保持的金属配合物;例如,使用氮杂环取代一个亚胺基的单亚胺吡啶配体。2-喹喔啉-6-亚胺吡啶金属配合物 **13**^[41],其铁配合物在 MAO 作用下可以高效催化乙烯齐聚与聚合,而其钴配合物只能实现乙烯齐聚。2-苯并咪唑-6-亚胺吡啶金属配合物 **14**^[42]、2-苯并噁唑-6-亚胺吡啶金属配合物 **15**^[43,44] 和 2-苯并噻唑-6-亚胺吡啶金属配合物 **16**^[45] 都展示了良好的乙烯齐聚和聚合的催化活

性。其中,模型 **14** 活性更具多样特点,其 R 取代基的变化^[46~49]极大地影响了其催化活性,当 R=H 这种含有活泼氢的活性最好。通过 DFT-QEq 方法比较了模型 **14** 的铁配合物中心金属净电荷与其催化活性的关系^[49],结果表明铁原子有效净电荷量提高时,催化体系的活性增加。

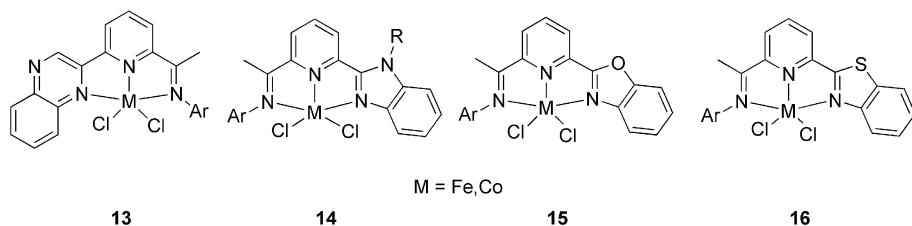


图 5 2-杂氮芳环基-6-亚胺吡啶铁和钴配合物

Figure 5 2-N-heteroaryl-6-iminopyridyliron and cobalt complexes

1.1.3 吡啶并环三齿氮配体 在以上两类体系中三个配位氮原子间都有一个 C—C 单键,意味着存在配位原子与金属解离和旋转的可能。为了减少配位齿间旋转的几率,自然考虑到吡啶并环氮杂环或者并环骨架上键联亚胺配体的结构。这种并环结构可以是普通环烷烃并吡啶骨架为基础的配体,与 2,6-二亚胺吡啶最为接近的就是 2,8-二亚胺氢化喹啉酮配位金属配合物 **17**^[50~51],甚至是吡啶两侧双并环上键联亚胺所形成金属配合物 **18**^[52];这种配体骨架刚性的提高,有效地提高了催化剂体系的乙烯聚合活性,不仅如此,催化体系的热稳定性也获得了提高。美中不足的是,模型 **18** 的钴配合物更多的是催化乙烯二聚。受到并环骨架配体对于其金属配合物活性提高的鼓舞,我们组又设计合成了并七元环骨架的配体及其金属配合物 **19**^[18,53]。研究结果表明,模型 **19**^[53]比模型 **18**^[52]具有更高的催化活性,而且没有观察到齐聚物产生;值得特别指出的是,模型 **19** 的钴配合物^[18]在 MAO 催化下活性高达 $2.09 \times 10^7 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$,热稳定性强,催化剂寿命长;其聚乙烯分子量在聚乙烯蜡的范围,且分子量分布窄,可以考虑应用于具有实用价值的聚乙烯蜡生产工艺。与之对应,吡啶并五元环需要在邻近亚胺基团的碳上增加两个甲基取代基才可以稳定,由此获得了模型 **20** 的钴配合物^[54],然而,其催化活性降低了两个数量级。

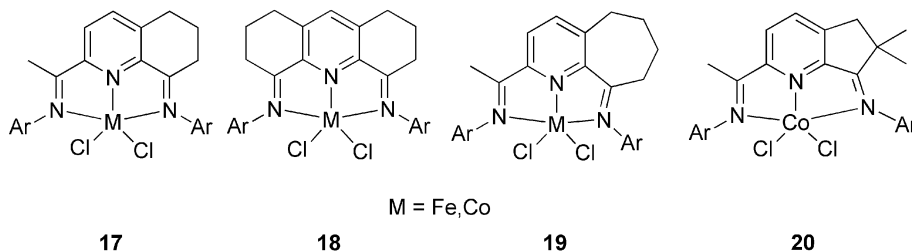


图 6 亚胺吡啶并环烷烃环的铁和钴配合物

Figure 6 Cyclic alkyl fused pyridylimino iron and cobalt complexes

与这些并环键联配位亚胺的配体相对应,更可以考虑离域键存在的双氮配位齿并环化合物,最为常见的就是邻菲罗啉衍生物体系。为此,设计合成了亚胺邻菲罗啉的铁和钴配合物,由于最初原料使用了 2,9-二甲基-1,10-邻菲罗啉,最早进行研究的就是 2,9-二亚胺-1,10-邻菲罗啉的铁和钴配合物 **21**^[55],然而,其催化活性相对较低;考虑到乙烯催化“配位与插入”机理,可以认为是由于游离的亚胺基与乙烯争夺活性物种的配位空间,影响了乙烯插入。为了摆脱这个困境,合成了 2-亚胺邻菲罗啉配位金属催化剂模型 **22**^[56~60]。研究发现,其亚胺邻位 R 取代基极大地影响着体系的催化活性,其中 R 为甲基时,铁的配合物对乙烯齐聚的催化活性是目前文献最高的体系^[56],所得 α -烯烃具有很好的选择性;该体系已经在中国石化的燕山完成了五百吨中试研究,结果符合产业化的指标。针对邻菲罗啉骨架配体,将其中的亚胺基转化为含氮五元杂环,所形成的新化合物作为配体形成的新催化剂模型 **23**^[61]和 **24**^[62],尽管催化乙烯齐聚能够保持较高的活性,但是,没有良好的突破。

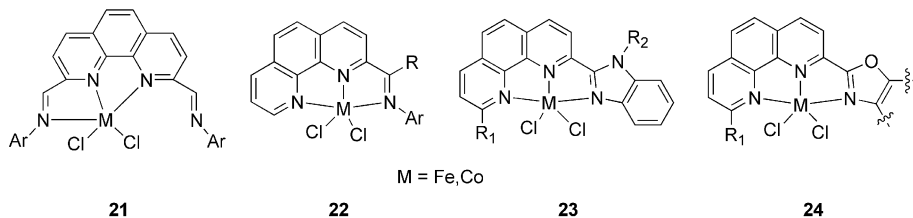


图 7 邻菲罗啉衍生物的铁和钴配合物

Figure 7 The iron and cobalt complexes bearing phenanthroline derivatives

键联了亚胺所形成的金属配合物模型 **25**^[63]、**26**^[64] 和 **27**^[65]，三类催化剂体系尽管催化活性没有提高，但是展示了热稳定性提高的优势。顺便提一下，含有氧和两个氮三齿配位的铁催化剂 **28**^[66]，催化活性较低，该类配体并没有进一步深入研究。

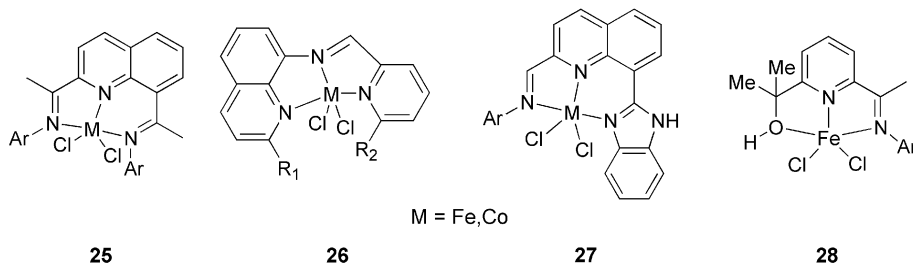


图 8 其它三齿配位铁和钴催化剂

Figure 8 Other tridentate iron and cobalt complexes

1.2 二齿氮配位铁和钴催化剂

尽管三齿氮配位铁和钴催化剂很普遍，受到二齿氮配位镍催化剂^[1]的启示，也不乏关于二齿氮配位铁和钴配合物的制备与进行乙烯催化研究的报道。2-亚胺吡啶配位铁和钴催化剂 **29** 是最为常见的^[67,68]，其乙烯催化产物都是齐聚物，活性也并不高；酯基键联时（见 **30**）^[69]，也许受到酯基吸电子作用的影响，催化活性略有提高的同时，获得了部分高度线性的聚乙烯。

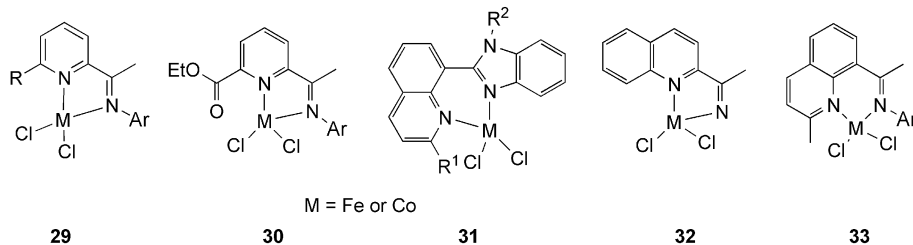


图 9 N-N 二齿配位铁、钴配合物

Figure 9 The N-N bidentate iron and cobalt complexes

延伸到喹啉键联苯并咪唑金属配合物 **31**^[70,71]，其体系可以实现乙烯聚合；并且采用计算化学方法可证实其链增长速率优于链转移，与实验结果相符^[72]。亚胺喹啉配位金属化合物 **32**^[73,74] 和 **33**^[75]，只有乙烯压力比较高时才能够显示催化活性。整体上，二齿氮配位铁和钴催化剂研究尚少，其意义有一定的局限性。

2 镍配合物催化剂

二齿氮配位体系中镍配合物具有高的乙烯聚合活性^[1]，最引人关注的就是可以使用乙烯均聚制备具有弹性体特征的聚乙烯^[76]，催化体系的可操作性和热稳定性具有关键作用^[77]。大量的研究是从 α -二亚

胺配体修饰开始,形成了两齿氮体系向氮氧、氮磷配位体系以及三齿配位体系的延伸。

2.1 二齿氮配位镍催化剂

自 α -二亚胺镍配合物高效催化乙烯聚合^[1]发现以来,二齿氮配位镍配合物合成与乙烯催化研究成了配位化学与烯烃聚合的热点课题,相关的衍生化与新模型研究层出不穷。

2.1.1 α -二亚胺配体 由于 α -二亚胺配体^[1]是基于茚酮和 2,3-丁二酮及其衍生物与苯胺的反应制备得到的,那么围绕这类二酮骨架筛选和设计合成,研究者开展了大量的研究工作。比较具有代表性的除了 Brookhart 课题组外^[78,79],国内伍青教授研究群体有重要的贡献^[80],国际上还有 Coates^[81]、Alt^[82]、Rieger^[83]和 Kim 等^[84]进行了大量的研究。在美国加州大学的管志斌课题组^[76]深入阐述了镍催化所得聚乙烯材料的特殊性能,极大地吸引了大家的研究热情和产业开发的渴望。正如前面所提及的,后过渡金属配合物催化剂存在的催化体系热稳定性问题极大地制约了产业化应用;没有产业希望的催化剂体系很难吸引产业界更多支持。伍青的催化剂 **34**^[80]和 Kim 的催化剂 **35**^[84]都部分提高了催化体系的热稳定性;美中不足是配合物合成的原料和产率仍然亟需提高。

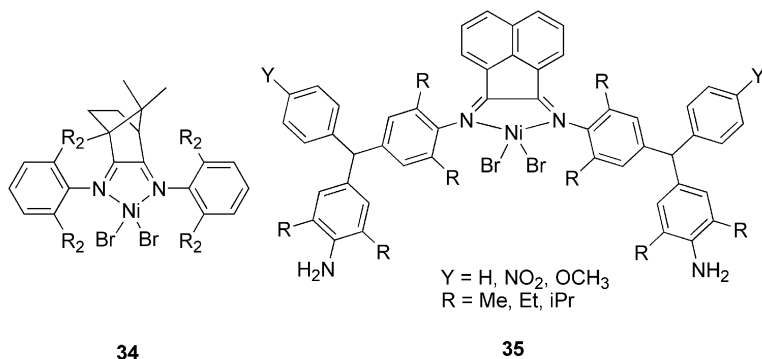


图 10 α -二亚胺类镍配合物

Figure 10 α -Di(imino)nickel complexes

在发现二苯甲基取代苯胺用于合成二亚胺吡啶铁催化剂 **7**^[31]研究的同时,我们开始了对 α -二亚胺配体的系列修饰和相关镍配合物合成的研究,并开展了一系列工作。镍配合物 **36**^[76]在助催化剂 Et_2AlCl 或 MAO 的作用下催化乙烯聚合反应活性为 $10^7 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$,热稳定性强,80℃时仍能保持高活性;其聚乙烯产品高度支化,支化程度受温度的影响而变化。镍配合物 **37**^[85]系列配合物中,带有长链烷基取代基或更多甲基的配体的配合物活性稍高,我们认为这是配合物的溶解性增强的缘故。镍配合物 **38**^[86]、**39**^[87]和 **40**^[24]中分别引入了氟原子,催化活性获得良好地提高。镍配合物 **41**^[88]在 MAO 或 Et_2AlCl 催化下,可高效催化乙烯聚合($10^7 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$),产品聚合度分布窄证明了单活性中心的特性,所得聚乙烯的分子量大($10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)、支化程度高,具有潜在的市场价值。与其不含氟的配合物^[90]相比,氟原子的引入提高了催化乙烯聚合活性。此外,苯胺被萘胺取代基所得配合物 **42**^[89],在催化乙烯聚合活性获得提高的同时,还调控了所得聚乙烯微结构。该体系催化聚合寿命长,热稳定性高,作者课题组已经进行了连续聚合的研究,证实其催化聚合条件控制简单,聚合反应平稳,所得聚乙烯容易进行性能控制,颇具产业化意义。

2.1.2 亚胺吡啶及其衍生物配体 在 α -二亚胺镍配合物催化乙烯聚合研究报道之后,亚胺吡啶镍配合物应运而生,问题在于该配合物热稳定性较差,催化产物多是齐聚物,失去研究工作的应用价值。该领域研究者特别值得重视的就是亚胺喹啉镍配合物 **43**^[90]在 Et_2AlCl 作用下催化乙烯齐聚,热稳定性较好(60℃)。氢化喹啉酮所形成亚胺镍配合物 **44**^[91]和 **45**^[92]都高效催化乙烯聚合,然而,骨架上含有取代基团时只能产生乙烯齐聚^[93]。对于萘基亚胺吡啶配位镍 **46**^[94]催化乙烯聚合活性高,在 MAO 或 MMAO 催化下可达 $2.02 \times 10^7 \text{ g(PE)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。8-苯并噻(噁)唑-喹啉镍配合物 **47**良好地催化乙烯齐聚^[95]。

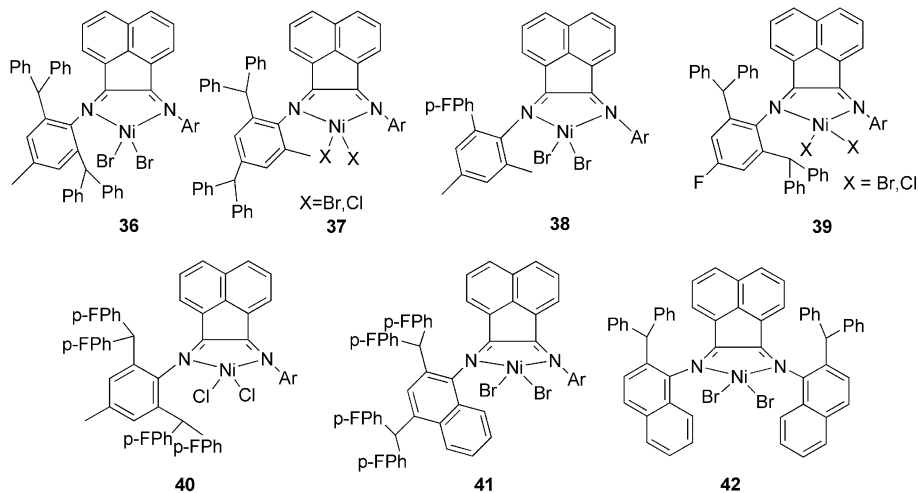


图 11 组内开发的萘醌二亚胺类镍配合物

Figure 11 The nickel complexes bearing α -di(imino)acenaphthylene derivatives in our group

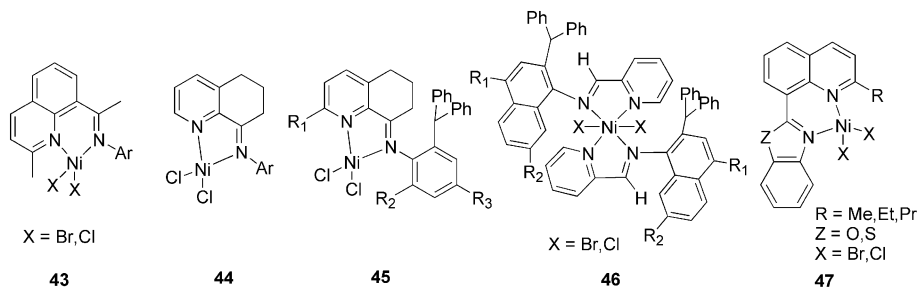


图 12 其它 N·N 两齿配位的镍配合物

Figure 12 Other N·N bidentate nickel complexes

2.1.3 [N·O][N·P][P·O]配体 应该说[N·O]及[N·P]型配体所形成镍配合物催化乙烯研究也非常重要,特别是诺贝尔奖获得者 Grubbs 组报道了催化乙烯与含有极性单体共聚的研究^[96];事实上,工业上生产采用的 SHOP 型催化剂就是基于 P·O 配体的镍催化剂体系,此后关于含 N·P 配位镍催化剂也可以生成乙烯齐聚物^[97]。法国著名配合化学家 Braunstein 持续进行过含磷配体的镍配合物相关研究^[98~102],我们也进行过相关探索^[103~109],然而,尚难获得可以与产业催化剂具有竞争价值的研究结果。

2.2 三齿镍配合物催化剂

目前研究结果看,镍配合物催化剂具有良好催化活性的仍然是两齿氮配位化合物。镍配合物具有广泛的适应性,其三齿氮配位镍也具有催化乙烯齐聚和聚合的活性;很多研究工作是在铁和钴配合物催化剂研究之余展开的。最为典型的就是二亚胺吡啶 **48** 及其衍生物 **49**,以及氧氮混合配体所形成的镍配合物 **50**;相关的大量研究表明催化过程中除了配合物内因之外,催化条件也影响活性和产物性能,是一个复杂体系^[103~131],相关的研究规律和意义仍然有待深入发掘。

4 总结与展望

后过渡金属配合物催化乙烯齐聚与聚合的研究展示了催化剂制备简单、催化活性高,所得产物依赖金属不同而呈现差异。铁和钴催化剂往往获得高度线性(聚乙烯和 α -烯烃)的产物,适合用于乙烯齐聚制备 α -烯烃的产业化生产;不仅如此,还可以制备聚乙烯蜡以及含有端双键的功能聚乙烯。镍催化剂往往催化乙烯获得高度枝化的产物,适合于考虑使用乙烯单体制备聚乙烯弹性体和油品添加剂或者降凝剂。

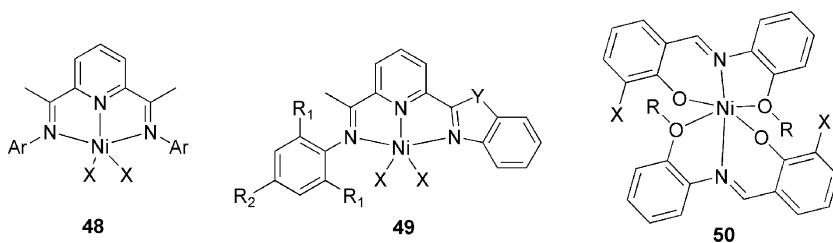


图 13 三齿配位镍配合物

Figure 13 The tridentate nickel complexes

显然,这些聚乙烯产物是以往齐格勒-纳塔、Phillips 和茂金属催化聚合体系所不能产生的;而且催化剂易制备和后过渡金属配合物价廉和容易操作的特点,更为产业化应用提供了良好契机,具有特别重要的研究意义和应用价值。

参考文献:

- [1] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(23): 6414~6415.
- [2] Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(16): 4049~4050.
- [3] Britovsek J P G, Gibson C V, McTavish J S, Solan A G, White J P A, Williams J D, Britovsek J P G, Kimberley S B, Maddox J P. *Chem Commun*, 1998, (7): 849~850.
- [4] Flisak Z, Sun W H. *ACS Catal*, 2015, 5(8): 4713~4724.
- [5] Bianchini C, Giambastiani G, Luconi L, Meli A. *Coordin Chem Rev*, 2010, 254(5~6): 431~455.
- [6] Gao R, Sun W H, Redshaw C. *Catal Sci Technol*, 2013, 3(5): 1172~1179.
- [7] Wang S, Sun W H, Redshaw C. *J Organomet Chem*, 2014, 751: 717~741.
- [8] Xiao T, Zhang W, Lai J, Sun W H. *Comptes Rendus Chimie*, 2011, 14(9): 851~855.
- [9] Gibson V C, Redshaw C, Solan G A. *Chem Rev*, 2007, 107(5): 1745~1776.
- [10] Zhang M, Xiao T, Sun W H. *Acta Polym Sin*, 2009, (7): 600~612.
- [11] Zhang W J, Sun W H, Redshaw C. *Dalton Trans*, 2013, 42(25): 8988~8997.
- [12] Jie S Y, Sun W H, Xiao T. *Chin J Polym Sci*, 2010, 28(3): 299~304.
- [13] Zhang M, Zhang W, Xiao T, Xiang J F, Hao X, Sun W H. *J Mole Catal A:Chem*, 2010, 320(1~2): 92~96.
- [14] Chai W B, Yu J G, Wang L, Hu X Q, Redshaw C, Sun W H. *Inorg Chim Acta*, 2012, 385: 21~26.
- [15] Wang S D, Du S Z, Zhang W J, Asuha S, Sun W H. *ChemistryOpen*, 2015, 4(3): 328~334.
- [16] Du S, Zhang W, Yue E, Huang F, Liang T, Sun W H. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 1748~1755.
- [17] Xing Q, Zhao T, Du S, Yang W, Liang T, Redshaw C, Sun W H. *Organometallics*, 2014, 33(6): 1382~1388.
- [18] Huang F, Zhang W, Yue E, Liang T, Hu X, Sun W H. *Dalton Trans*, 2016, 45(2): 657~666.
- [19] Sun W H, Zhao W, Yu J, Zhang W, Hao X, Redshaw C. *Macro Chem and Phy*, 2012, 213(12): 1266~1273.
- [20] Yue E, Zhang L, Xing Q, Cao X P, Hao X, Redshaw C, Sun W H. *Dalton Trans*, 2014, 43(2): 423~431.
- [21] Sun Z, Yue E, Qu M, Irina V. Oleynik, Ivan I. Oleynik, Li K, Liang T, Zhang W, Sun W H. *Inorg Chem Front*, 2015, 2: 223~227.
- [22] Liu H, Zhao W Z, Yu J G, Yang W H, Hao X, Redshaw C, Chen L Q, Sun W H. *Catal Sci Technol*, 2012, 2(2): 415~422.
- [23] Fan L L, Yue E, Du S Z, Guo C Y, Hao X, Sun W H. *RSC Adv*, 2015, 5(113): 93274~93282.
- [24] Du S, Kong S, Shi Q, Mao J, Guo C, Yi J, Liang T, Sun W H. *Organometallics*, 2015, 34(3): 582~590.
- [25] Small B L, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(28): 7143~7144.
- [26] AbuSurrah A S, Lappalainen K, Piironen U, Lehmus P, Repo T, Leskelä M. *J Organomet Chem*, 2002, 648(1~2): 55~61.
- [27] Britovsek G J P, Mastroianni S, Solan G A, Baugh S P D, Redshaw C, Gibson V C, White A J P, Williams D J, Elsegood M R J. *Chem~A Eur J*, 2000, 6(12): 2221~2231.
- [28] Ma Z, Sun W H, Wang H, Yang W D, Hu Y L. *Acta Polym Sin*, 2002, (5): 703~706.
- [29] Semikolenova N V, Zakharov V A, Talsi E P, Babushkin D E, Sobolev A P, Echevskaya L G, Khysniyarov M M. *J Mole Catal A: Chem*, 2002, 182~183: 283~294.
- [30] Wang S, Li B, Liang T, Redshaw C, Li Y, Sun W H. *Dalton Trans*, 2013, 42(25): 9188~9197.

- [31] Yu J, Liu H, Zhang W, Hao X, Sun W H. *Chem Commun*, 2011, 47(11): 3257~3259.
- [32] Yu J, Huang W, Wang L, Redshaw C, Sun W H. *Dalton Trans*, 2011, 40(39): 10209~10214.
- [33] Cao X, He F, Zhao W, Cai Z, Hao X, Shiono T, Redshaw C, Sun W H. *Polymer*, 2012, 53(9): 1870~1880.
- [34] Zhang W, Wang S, Du S, Guo C Y, Hao X, Sun W H. *Macro Chem Phy*, 2014, 215(18): 1797~1809.
- [35] Lai J, Zhao W, Yang W, Redshaw C, Liang T, Liu Y, Sun W H. *Polym Chem*, 2012, 3(3): 787~793.
- [36] Zhao W, Yu J, Song S, Yang W, Liu H, Hao X, Redshaw C, Sun W H. *Polymer*, 2012, 53(1): 130~137.
- [37] Wang S, Zhao W, Hao X, Li B, Redshaw C, Li Y, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2013, 731: 78~84.
- [38] Semikolenova N V, Zhang W, Zakharov V A, Bryliakov K P, Sun W H. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(42): 42674.
- [39] Sun W H, Xing Q, Yu J, Novikova E, Zhao W, Tang X, Liang T, Redshaws C. *Organometallics*, 2013, 32(8): 2309~2318.
- [40] Xing Q, Zhao T, Qiao Y, Wang L, Redshaw C, Sun W H. *RSC Adv*, 2013, 3(48): 26184~26193.
- [41] Sun W H, Hao P, Li G, Zhang S, Wang W, Yi J, Asma M, Tang N. *J Organomet Chem*, 2007, 692(21): 4506~4518.
- [42] Chen Y, Hao P, Zuo W, Gao K, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2008, 693(10): 1829~1840.
- [43] Gao R, Li Y, Wang F, Sun W H, Bochmann M. *Eur J Inorg Chem*, 2009, (27): 4149~4156.
- [44] Gao R, Wang K, Li Y, Wang F, Sun W H, Redshaw C, Bochmann M. *J Mole Catal A:Chem*, 2009, 309(1/2): 166~171.
- [45] Song S, Gao R, Zhang M, Li Y, Wang F, Sun W H. *Inorg Chim Acta*, 2011, 376(1): 373~380.
- [46] Xiao L, Gao R, Zhang M, Li Y, Cao X, Sun W H. *Organometallics*, 2009, 28(7): 2225~2233.
- [47] Hao P, Chen Y, Xiao T, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2010, 695(1): 90~95.
- [48] Zhang L, Hou X, Yu J, Chen X, Hao X, Sun W H. *Inorg Chim Acta*, 2011, 379(1): 70~75.
- [49] Yang W, Chen Y, Sun W H. *Macro Chem Phy*, 2014, 215(18): 1810~1817.
- [50] Zhang W, Chai W, Sun W H, Hu X, Redshaw C, Hao X. *Organometallics*, 2012, 31(14): 5039~5048.
- [51] Sun W H, Kong S, Chai W, Shiono T, Redshaw C, Hu X, Guo C, Hao X. *Appl Catal A: Gen*, 2012, 447: 67~73.
- [52] Appukkuttan V K, Liu Y, Son B C, Ha C S, Suh H, Kim I. *Organometallics*, 2011, 30(8): 2285~2294.
- [53] Huang F, Xing Q, Liang T, Flisak Z, Ye B, Hu X, Yang W, Sun W H. *Dalton Trans*, 2014, 43(44): 16818~16829.
- [54] Ba J, Du S, Yue E, Hu X, Flisak Z, Sun W H. *RSC Adv*, 2015, 5(41): 32720~32729.
- [55] Wang L O, Sun W H, Han L Q, Yang H J, Hu Y L, Jin X G. *J Organomet Chem*, 2002, 658(1/2): 62~70.
- [56] Sun W H, Jie S Y, Zhang S, Zhang W, Song Y X, Ma H W. *Organometallics*, 2006, 25(3): 666~677.
- [57] Jie S, Zhang S, Wedeking K, Zhang W, Ma H, Lu X, Deng Y, Sun W H. *C R Chim*, 2006, 9(11/12): 1500~1509.
- [58] Zhang X, Duan B, Sun W, Hsu Shaw L, Yang X. *Sci China B:Chem*, 2009, 52(1): 48~55.
- [59] Jie S, Zhang S, Sun W H, Kuang X, Liu T, Guo J. *J Mole Catal A: Chem*, 2007, 269(1/2): 85~96.
- [60] Jie S, Zhang S, Sun W H. *Eur J Inorg Chem*, 2007, (35): 5584~5598.
- [61] Zhang M, Hao P, Zuo W, Jie S, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2008, 693(3): 483~491.
- [62] Zhang M, Gao R, Hao X, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2008, 693(26): 3867~3877.
- [63] Zhang S, Sun W H, Xiao T, Hao X. *Organometallics*, 2010, 29(5): 1168~1173.
- [64] Wang K, Wedeking K, Zuo W, Zhang D, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2008, 693(6): 1073~1080.
- [65] Xiao T, Zhang S, Li B, Hao X, Redshaw C, Li Y S, Sun W H. *Polymer*, 2011, 52(25): 5803~5810.
- [66] Gibson V C, Redshaw C, Solan G A, White A J P, Williams D J. *Organometallics*, 2007, 26(20): 5119~5123.
- [67] Irrgang T, Keller S, Maisel H, Kretschmer W, Kempe R. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 2007(26): 4221~4228.
- [68] Bianchini C, Mantovani G, Meli A, Migliacci F, Laschi F. *Organometallics*, 2003, 22(13): 2545~2547.
- [69] Sun W H, Tang X B, Gao T L, Wu B, Zhang W J, Ma H W. *Organometallics*, 2004, 23(21): 5037~5047.
- [70] Xiao T, Zhang S, Kehr G, Hao X, Erker G, Sun W H. *Organometallics*, 2011, 30(13): 3658~3665.
- [71] Mao T, Hao P, Kehr G, Hao X, Erker G, Sun W H. *Organometallics*, 2011, 30(18): 4847~4853.
- [72] Yang W, Taniike T, Terano M, Chen Y, Sun W H. *J Br Chem Soc*, 2014, 25(12): 2244~2250.
- [73] Song S, Zhao W, Wang L, Redshaw C, Wang F, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2011, 696(18): 3029~3035.
- [74] Xiao T, Lai J, Zhang S, Hao X, Sun W H. *Catal Sci Technol*, 2011, 1(3): 462~469.
- [75] Song S, Xiao T, Redshaw C, Hao X, Wang F, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2011, 696(13): 2594~2599.
- [76] Guan Z, Cotts P M, McCord E F, McLain S J. *Science*, 1999, 283(5410): 2059~2062.
- [77] Liu H, Zhao W, Hao X, Redshaw C, Huang W, Sun W H. *Organometallics*, 2011, 30(8): 2418~2424.
- [78] Killian C M, Johnson L K, Brookhart M. *Organometallics*, 1997, 16(10): 2005~2007.
- [79] Svejda S A, Brookhart M. *Organometallics*, 1999, 18(1): 65~74.
- [80] Liu F S, Hu H B, Xu Y, Guo L H, Zai S B, Song K M, Gao H Y, Zhang L, Zhu F M, Wu Q. *Macromolecules*, 2009, 42(20):

7789~7796.

- [81] Rose J M, Cherian A E, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(13): 4186~4187.
- [82] Helldörfer M, Milius W, Alt H G. *J Mole Catal A: Chem*, 2003, 197(1~2): 1~13.
- [83] Schmid M, Eberhardt R, Klinga M, Leskelä M, Rieger B. *Organometallics*, 2001, 20(11): 2321~2330.
- [84] Bahuleyan B K, Son G W, Park D W, Ha C S, Kim I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46(3): 1066~1082.
- [85] Liu H, Zhao W, Yu J, Yang W, Hao X, Redshaw C, Chen L, Sun W H. *Catal Sci Technol*, 2012, 2(2): 415~422.
- [86] Du S, Xing Q, Flisak Z, Yue E, Sun Y, Sun W H. *Dalton Trans*, 2015, 44(27): 12282~12291.
- [87] Fan L, Du S, Guo C Y, Hao X, Sun W H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2015, 53(11): 1369~1378.
- [88] Wen C, Yuan S, Shi Q, Yue E, Liu D, Sun W H. *Organometallics*, 2014, 33(24): 7223~7231.
- [89] Yuan S, Yue E, Wen C, Sun W H. *RSC Adv*, 2016, 6(9): 7431~7438.
- [90] Song S, Xiao T, Liang T, Wang F, Redshaw C, Sun W H. *Catal Sci Technol*, 2011, 1(1): 69~75.
- [91] Hou X, Liang T, Sun W H, Redshaw C, Chen X. *J Organomet Chem*, 2012, 708: 98~105.
- [92] Zhang L, Castillejos E, Serp P, Sun W H, Durand J. *Catal Today*, 2014, 235: 33~40.
- [93] Wang S, Zhang W, Du S, Asuha S, Flisak Z, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2015, 798: 408~413.
- [94] Yue E, Xing Q, Zhang L, Shi Q, Cao X P, Wang L, Redshaw C, Sun W H. *Dalton Trans*, 2014, 43(8): 3339~3346.
- [95] Hao P, Song S, Xiao T, Li Y, Redshaw C, Sun W H. *Polyhedron*, 2013, 52: 1138~1144.
- [96] Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, Friedrich S K, Grubbs R H, Bansleben D A. *Science*, 2000, 287(5452): 460~462.
- [97] Keim W, Killat S, Nobile C F, Suranna G P, Englert U, Wang R, Mecking S, Schröder D L. *J Organomet Chem*, 2002, 662(1/2): 150~171.
- [98] Chavez P, Rios I G, Kermagoret A, Pattacini R, Meli A, Bianchini C, Giambastiani G, Braunstein P. *Organometallics*, 2009, 28(6): 1776~1784.
- [99] Kermagoret A, Braunstein P. *Organometallics*, 2008, 27(1): 88~99.
- [100] Speiser F, Braunstein P, Saussine L. *Organometallics*, 2004, 23(11): 2625~2632.
- [101] Speiser F, Braunstein P, Saussine L. *Organometallics*, 2004, 23(11): 2633~2640.
- [102] Speiser F, Braunstein P, Saussine L, Welter R. *Organometallics*, 2004, 23(11): 2613~2624.
- [103] Chen L Y, Hou J X, Sun W H. *Appl Catal A: Gen*, 2003, 246(1): 11~16.
- [104] Chang F, Zhang D H, Xu G Y, Yang H J, Li J T, Song H B, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2004, 689(5): 936~946.
- [105] Hou J X, Sun W H, Zhang D H, Chen L Y, Li W, Zhao D F, Song H B. *J Mole Catal A: Chem*, 2005, 231(1/2): 221~233.
- [106] Zhang D H, Du J L, Han L Q, Sun W H. *Chin J Struct Chem*, 2005, 24(8): 930~934.
- [107] Shi Q, Zhang S, Chang F, Hao P, Sun W H. *Comptes Rendus Chimie*, 2007, 10(12): 1200~1208.
- [108] Zhou Z, Hao X, Redshaw C, Chen L, Sun W H. *Catal Sci Technol*, 2012, 2(7): 1340~1345.
- [109] Lai J, Hou X, Liu Y, Redshaw C, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2012, 702: 52~58.
- [110] Antonov A A, Semikolenova N V, Zakharov V A, Zhang W, Wang Y, Sun W H, Talsi E P, Bryliakov K P. *Organometallics*, 2012, 31(3): 1143~1149.
- [111] Adewuyi S, Li G, Zhang S, Wang W, Hao P, Sun W H, Tang N, Yi J. *J Organomet Chem*, 2007, 692(16): 3532~3541.
- [112] Gao R, Zhang M, Liang T, Wang F, Sun W H. *Organometallics*, 2008, 27(21): 5641~5648.
- [113] Xiao L, Zhang M, Gao R, Cao X, Sun W H. *Aust J Chem*, 2010, 63(1): 109~115.
- [114] Chen X, Zhang L, Yu J, Hao X, Liu H, Sun W H. *Inorg Chim Acta*, 2011, 370(1): 156~163.
- [115] Li J T, Gao T L, Zhang W, Sun W H. *Inorganic Chem Commun*, 2003, 6(11): 1372~1374.
- [116] Zhang D H, Jie S Y, Yang H J, Chang F, Sun W H. *Chin J Polym Sci*, 2005, 23(6): 619~626.
- [117] Zhang M, Zhang S, Hao P, Jie S, Sun W H, Li P, Lu X. *Eur J Inorg Chem*, 2007, (24): 3816~3826.
- [118] Wang K, Shen M, Sun W H. *Dalton Trans*, 2009, (21): 4085~4095.
- [119] Liu H, Zhang L, Chen L, Redshaw C, Li Y, Sun W H. *Dalton Trans*, 2011, 40(11): 2614~2621.
- [120] He F, Hao X, Cao X, Redshaw C, Sun W H. *J Organomet Chem*, 2012, 712: 46~51.
- [121] Shi Q S, Hao X, Redshaw C, Sun W H. *Chin J Polym Sci*, 2013, 31(5): 769~777.
- [122] Yang W, Yi J, Sun W H. *Macro Chem Phy*, 2015, 216(10): 1125~1133.
- [123] Han L Q, Li T S, Sun W H, Wang L Y, Guo D W, Shao C X, Wang H G. *Trans Metal Chem*, 2002, 27(8): 844~848.
- [124] Tang X B, Cui Y, Sun W H, Miao Z J, Yan S K. *Polym Int*, 2004, 53(12): 2155~2161.
- [125] Wang K, Shen M, Sun W H. *Polyhedron*, 2010, 29(1): 564~568.
- [126] Cui Y, Zhang S, Sun W H. *Chin J Polym Sci*, 2008, 26(5): 539~545.

- [127] Xing Q, Song K, Liang T, Liu Q, Sun W H, Redshaw C. *Dalton Trans*, 2014, 43(21): 7830~7837.
- [128] Yu J, Zeng Y, Huang W, Hao X, Sun W H. *Dalton Trans*, 2011, 40(33): 8436~8443.
- [129] Hou X, Cai Z, Chen X, Wang L, Redshaw C, Sun W H. *Dalton Trans*, 2012, 41(5): 1617~1623.
- [130] Huang F, Sun Z, Du S, Yue E, Ba J, Hu X, Liang T, Galland G B, Sun W H. *Dalton Trans*, 2015, 44(32): 14281~14292.
- [131] Sun W H, Song S, Li B, Redshaw C, Hao X, Li Y S, Wang F. *Dalton Trans*, 2012, 41(39): 11999~12010.

Progress of Late-transition Metal Precatalysts in Ethylene Oligomerization and Polymerization

WANG Yi-qing¹, HUANG Chuan-bing^{1,2}, ZHANG Wen-juan^{1,3}, SUN Wen-hua^{1,2*}

(1. *Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

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

3. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polyolefin is the most important product of petrochemical industry, and majorly related to polyethylene, meanwhile α -olefins are not only co-monomer in co-polymerization but also basic substance for fine-chemical industry. Therefore the national ethylene industry represents the technical development of petrochemical industry. Regarding the newly developing process in ethylene industry, late-transition metal precatalysts achieve highly activities in oligomerization and polymerization, in which the resultant polyethylenes potentially become new plastic materials of polyethylenes. It is still a hot topic of developing new precatalysts through modifying coordination ligands to enhance the activities and thermal-stabilities of late-transition metal complexes; the finely controlled microstructures of resultant polyethylenes resulted the better properties and provided essentials toward industrial process. Relied on variations of ligands' classifications, the complex precatalysts of iron, cobalt and nickel have been compared in their performances in ethylene oligomerization and polymerization. The new progress has been reviewed, specially focusing on our researches.

Key words: Late-transition metal precatalyst; Ethylene oligomerization; Ethylene polymerization; Iron complex; Cobalt complex; Nickel complex