

# 钛配合物烯烃聚合催化剂研究的新进展

黄伟, 张文娟, 孙文华\*

(中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

**摘要:**线性低密度聚乙烯是聚烯烃材料中亟待发展的高附加值树脂, 近年来获得了快速发展和产业化应用, 其关键推动力在于钛配合物催化剂的研究发展。本文综述了近几年钛配合物催化剂研究的新进展, 探讨了配合物结构变化对催化剂活性和共聚性能的影响规律。

**关键词:**钛配合物; 单茂钛配合物; 催化剂; 乙烯聚合; 乙烯共聚

聚烯烃树脂用量超过高分子材料使用总量的一半, 是二十世纪最具影响力的产业, 充分体现了化学家、材料学者和工程学者的集体智慧。然而, 聚烯烃革新的基础还是依赖于化学家, 特别是催化学者在催化剂上的革新。目前, 工业化的聚烯烃催化剂有 Ziegler-Natta 催化剂<sup>[1]</sup>、Phillips 催化剂<sup>[2]</sup>和茂金属催化剂<sup>[3]</sup>; 茂金属催化剂最早由德国学者 Kaminsky 的研究组发现, 而产业化生产中采用的是单茂钛配合物催化剂<sup>[4]</sup>, 部分学者称其为 Ziegler-Natta-Kaminsky。这类 Ziegler-Natta-Kaminsky 催化剂很好地解决了乙烯与  $\alpha$ -烯烃或环烯烃共聚的问题, 符合高性能聚烯烃树脂生产的需求, 占据了目前线性低密度聚乙烯生产四分之三的催化剂体系; 而且, 随着相关技术专利保护期的终止, 近期出现了产业化快速发展的趋势。正是对于高性能聚烯烃树脂的需求, 推动了钛配合物催化剂研究的发展, 呈现了 2-亚胺酚氧配位钛(FI 催化剂)<sup>[5]</sup>、2-亚胺吡咯配位钛(PI 催化剂)<sup>[6]</sup>以及非桥联酚氧配位单茂钛配合物<sup>[7]</sup>催化剂研究快速增长的趋势。尽管已经有了关于钛配合物催化烯烃聚合的综述文章<sup>[8]</sup>, 值此化学所所庆 55 周年之际, 结合我组近年来在这方面的研究, 对钛配合物催化剂以及配合物结构与聚合催化性能的新进展进行了探讨, 以期推动我国相关研究和技术的发展。

## 1 双配体的单阴离子双齿配位钛配合物催化剂

1999 年日本三井公司的 Fujita 等首先报道了双配体 2-亚胺酚氧配位钛配合物 **1** (见图 1)<sup>[5]</sup>, 该类催化剂具有很高的催化活性; 不仅如此, 其含有氟原子取代基配体的催化体系能够实现乙烯活性聚合, 且所得聚乙烯数均分子量超过了四十万, 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 小于 1.2。这类配合物催化剂引起了广泛的关注和深入的研究<sup>[8a]</sup>, 配体使用的是 2-亚胺酚氧 2-iminophenoxy (也可以写成 phenoxy-imine, ph 表述为 F), 研究者把这类配合物催化剂称为 FI 催化剂。坊间更有学者认为, 之所以这样命名, 源自 Fujita 领导下的研究工作, 意为是 Fujita Innovated 催化剂。

然而, FI 催化剂致命的缺点是难于进行乙烯与  $\alpha$ -烯烃共聚, 为了克服这类缺点, Fujita 等设计合成了双配体的 2-亚胺吡咯(pyrrolide-imine)配位钛催化剂 **2** (PI 催化剂, 见图 1)<sup>[6]</sup>。这类催化剂活性中心周围获得了更大的配位空间, 极大地改善了乙烯与  $\alpha$ -烯烃或环烯烃配位共聚合的能力, 极大地提高了共聚单体插入比。

借鉴这类双配体的单阴离子双齿配位钛配合物催化剂的思路, 利用我们在镍配合物乙烯齐聚催化剂设计中使用的 4,5-二氮杂茚-9-酮芳香酰肼配体<sup>[9]</sup>, 我们设计合成了酰肼钛配合物催化剂 **3** (见图 2)<sup>[10]</sup>。其在 MAO 协助催化体系中, 展示了良好的乙烯聚合活性, 获得重均分子量在  $10^4 \sim 10^6$  g/mol 的聚合物,

收稿: 2011-08-09; 修回: 2011-08-17;

基金项目: 国家自然科学基金资助(基金号 20904059 和 20874105);

作者简介: 黄伟(1983—), 中国科学院化学研究所 2009 级博士研究生, 研究方向为高分子化学;

\* 通讯联系人: E-mail: whsun@iccas.ac.cn.

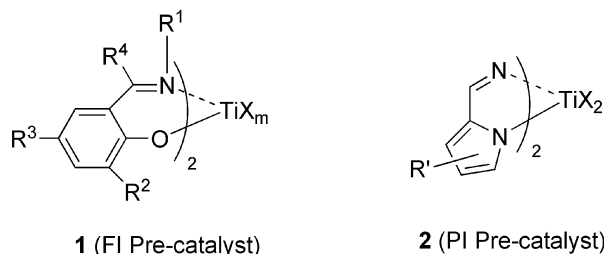


图 1 FI 与 PI 催化剂

Figure 1 FI and PI Pre-catalysts

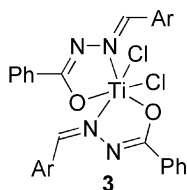


图 2 酰肼钛配合物催化剂

Figure 2 Titanium complexes containing aroylhydrazones

然而,所得聚合物的分子量分布比较宽;与此同时,没能实现烯烃共聚。研究表明,该催化体系存在多种催化活性中心。

为了克服所得钛配合物催化剂不能实现乙烯共聚的缺点,我们不得不回到 PI 催化剂模型<sup>[6]</sup>衍生化研究上,利用我们在中性镍配合物催化剂研究中使用过的吡啶亚胺配体<sup>[11]</sup>,制备了吡啶亚胺钛配合物 **4** (见图 3)<sup>[12]</sup>。正如所期望的,这类双吡啶亚胺钛配合物表现出了非常高的乙烯均聚和乙烯共聚的催化活性;不仅如此,该催化体系具有良好的热稳定性和较长使用寿命,即在通常工业操作温度和较长催化聚合时间内没有观察到活性降低。另外,令产业界关注这类催化剂的原因在于:聚合反应温度升高时所得聚合物分子量增加;在乙烯与降冰片烯共聚时,不仅共聚单体含量可以获得提高,而且引入单体后提高了聚合催化活性,展示了正的“共聚单体效应”。

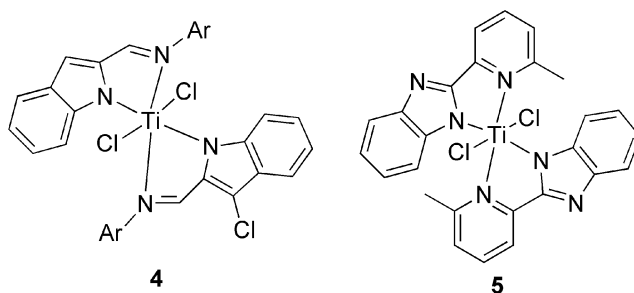


图 3 双(吡啶亚胺)和双(2-甲基-6-苯并咪唑吡啶)钛配合物催化剂

Figure 3 Titanium complexes containing imino-indole ligands and 2-methyl-6-benzimidazole-pyridine ligands

然而,在尝试使用单阴离子两齿配体苯并咪唑吡啶代替吡咯<sup>[6]</sup>和吡啶<sup>[12]</sup>时,制得的 2-甲基苯并咪唑配体的钛配合物催化剂 **5** (见图 3)<sup>[13]</sup>,虽然可以实现乙烯的高效聚合催化,但是,催化活性中心持续的时间短。

Bochmann 等<sup>[14]</sup>把 FI 与 PI 催化剂模型进行杂化,从这两个模型中各使用一个配体获得了双配体配位的钛配合物催化剂 **6** (见图 4),研究结果证明这类催化剂体系能够实现良好的催化聚合效果。对这类配合物催化剂的研究,给催化剂设计带来了更多的研究空间,对于并给特种(高性能)聚烯烃树脂合成带来了新的思维途径。

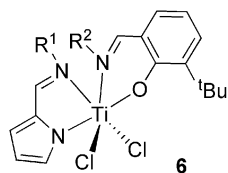


图 4 FI-PI 杂化的配合物催化剂

Figure 4 FI-PI Hybrid pre-catalyst

## 2 单配体单阴离子多齿配位钛配合物催化剂

在大量报道的 FI 催化剂体系中,很多催化剂寿命比较短,使得研究工作停留在实验室阶段,难于进行产业化深入。比较统一的看法是,这类 2-亚胺酚氧配位钛活性中心容易被杂质进攻,失去催化活性。为了提高这类配合物的稳定性以及探讨新型钛配合物催化剂体系,在保留“2-亚胺酚氧”基础上,人们开始设计多齿配体,合成了三齿配位三氯化钛配合物 **7**<sup>[15]</sup> 和 **8**<sup>[16]</sup> 配合物(见图 5)。然而,催化剂 **7**<sup>[15]</sup> 的催化活性较低,催化剂 **8**<sup>[16]</sup> 在提高了共聚催化能力的同时,依据 X 原子的种类可以调控聚合催化活性。此外,FI 催化剂发现者 Fujita 研究组将 2-亚胺酚氧配体改造成 O'N'E 三齿配体,获得的钛配合物催化剂 **9**(见图 5)<sup>[17]</sup>,能够高活性、高选择性地实现乙烯三聚合成 1-己烯,选择性高于 90%,活性为  $7.1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

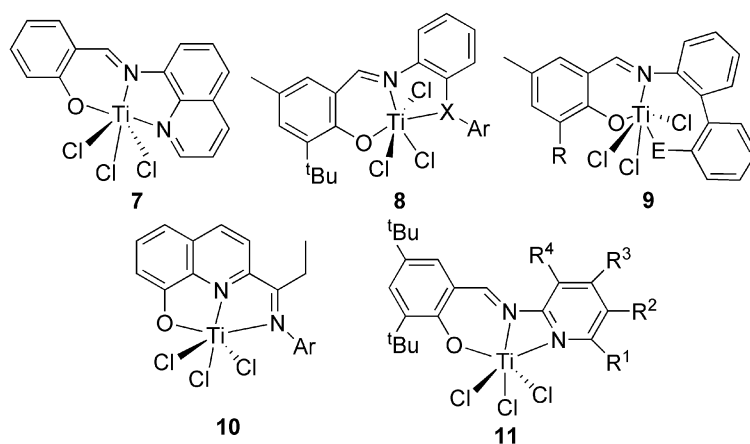


图 5 在 FI 基础上引入其它配位原子的钛金属配合物

Figure 5 Titanium complexes ligated by modified FI ligands with additional donors

利用在设计配体方面的优势,我们制备了 8-羟基喹啉亚胺类的三氯化钛催化剂 **10**(见图 5)<sup>[18]</sup>,该类催化剂展示了较高的乙烯聚合活性。由于含有三个配位氯原子,能够使钛周围形成较大的配位空间,使得乙烯与  $\alpha$ -烯烃更具优势;数据显示,乙烯均聚时活性可以达到  $1150 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ ,分子量达 38.5 万,催化乙烯/1-己烯共聚活性可以达到  $1560 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ ,分子量达 60.9 万。

在原有 2-亚胺酚氧配体的基础上引入一个提供配位氮原子的吡啶基团,我们设计合成了钛配合物 **11**(见图 5)<sup>[19]</sup>。该类催化剂能够以较好催化乙烯聚合的同时,还具有良好的热稳定性,聚乙烯产物的分子量达到 11.9 万;同时,可以实现乙烯/1-己烯或者 1-辛烯的共聚,乙烯/1-己烯共聚物的分子量可以达到 22.5 万;在乙烯/1-辛烯共聚过程中,却显示出正面的“共单体效应”,1-辛烯插入率可达 3.87%。

与单阴离子多齿配体相比较,双阴离子多齿配体研究较少,难于自成一节。然而,我们设计合成了双阴离子配体——6-苯并咪唑-吡啶-2-甲酸酰胺,与氯化钛反应时获得了双配体配位的钛配合物 **12**(见图 6)<sup>[13]</sup>。该催化体系具有非常良好的热稳定性和较长的催化寿命,所得聚合物分子量受到聚合条件影响较大,可能是由于体系中有多个催化剂活性中心,导致所得聚合物分子量分布比较宽。

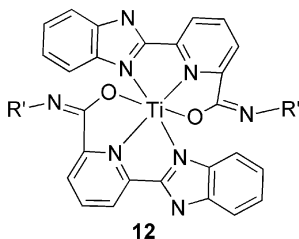


图 6 双阴离子 6-苯并咪唑-吡啶-2-甲酸酰胺钛配合物

Figure 6 Bis(6-benzimidazolylpyridine-2-carboxylimidate)titanium complexes

### 3 非桥联单茂钛配合物催化剂

受产业化 Ziegler-Natta-Kaminsky 催化剂采用限定几何构型的单茂钛配合物催化剂的鼓舞<sup>[4]</sup>, 考虑到桥联茂金属催化剂合成上固有困难, 越来越多的学者转向非桥联辅助配体的单茂金属配合物催化剂<sup>[7]</sup>; 其结构通式表示为  $Cp MLX_n$ , 其中  $Cp$  为取代或未取代的环戊二烯基团、茚基或芴基,  $M$  为钛、锆或铪等 IVB 金属,  $L$  为含有一个或多个配位原子的辅助配体,  $X$  为卤素或烷基、苄基等,  $n=0\sim3$ 。

1995 年, Gómez<sup>[20]</sup> 等首先报道了含有一个苄脒基团的单茂钛配合物 **13** (见图 7)。Nomura<sup>[21]</sup> 和 Michalak 等<sup>[22]</sup> 报道了酚氧单茂钛配合物催化剂 **14** (见图 7), 该催化剂不仅提高了聚合活性, 而且能够促进乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚, 获得共聚单体插入率高的聚合物<sup>[23]</sup>。在与 CGC 催化剂<sup>[4]</sup> 的活性和共聚性能媲美的同时, 该类催化剂还能催化苯乙烯间规聚合<sup>[24]</sup>。基于此, 人们又发展了其它配体单茂钛配合物 **15** (见图 7)<sup>[21, 25]</sup>, 实现乙烯高效聚合的同时, 同样可以较好地催化乙烯/1-己烯共聚, 获得较高分子量的乙烯-1-己烯共聚物。

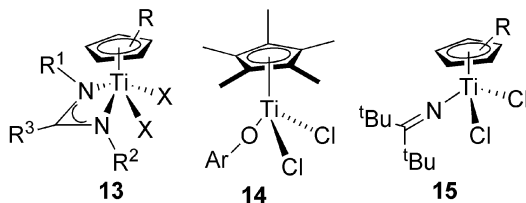


图 7 非桥联单茂钛配合物催化剂

Figure 7 Non-bridged half-titanocene

我们课题组设计合成了一系列多齿单阴离子配体, 用于合成单茂钛配合物 (见图 8)。其中, 催化剂 **16**<sup>[26]</sup> 在乙烯聚合中活性高达  $7.68 \times 10^6 \text{ gPE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ , 并且可以得到超高分子量聚乙烯, 其分子量可达 180.8 万。在乙烯/1-己烯共聚催化时, 活性达到  $8.32 \times 10^6 \text{ gPE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ , 所得共聚物分子量可达 329 万。不仅如此, 该催化剂能够成功地催化乙烯和极性单体十一烯酸甲酯共聚, 极性共聚单体插入率达到 1%, 这是在催化乙烯与极性单体共聚活性和插入率平衡中颇具竞争力的催化剂体系。

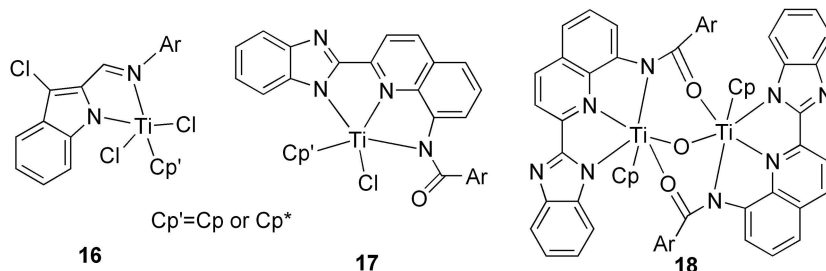


图 8 氮配位的单茂钛配合物催化剂

Figure 8 Nitrogen-coordinated half-titanocene complexes

合成的 2-苯并咪唑-8-酰胺喹啉类单茂钛催化剂 **17**<sup>[27]</sup> 是一类比较稳定的催化剂体系,但其溶液状态在空气中暴露一周,经过 Ti-Cl 键断裂水解,形成含有氧桥的双核配合物 **18**<sup>[27]</sup>;但是,含有五甲基环戊二烯基团的钛配合物却是相对稳定的。这类催化剂体系,在提高聚合反应温度时将显著提高聚合活性,其乙烯均聚活性可达  $1.22 \times 10^7 \text{ gPE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ ;在乙烯/1-己烯和乙烯/1-辛烯共聚时也显示较高的共聚活性,分别达到  $8.8 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$  和  $8.4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

改变配体中配位原子,可以实现配位能力变化来调控所得配合物的催化活性,Doherty 等<sup>[28]</sup>报道了吡啶酰胺氧配位单茂钛配合物具有稳定和持久的乙烯聚合活性,而且比相同条件下含有氨基辅助配体的催化剂  $[(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{CH}_2)_2(\text{NMe}_2)\text{TiCl}_3]^{[29]}$  活性要高。相对于热稳定性好的 N<sup>-</sup>N<sup>-</sup>O 三齿配位的单茂钛催化剂(见图 9),催化剂 **19**<sup>[30]</sup> 升高聚合温度能增加聚合活性以及所得聚合物的分子量,其活性可达  $1.97 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。在空气中,催化剂 **19** 经 Ti-Cl 键水解,可形成更稳定的含有氧桥的双核配合物 **20**<sup>[30]</sup>。这类双核催化剂在低温时没有活性,在高温时显示出一定的活性。如果将催化剂骨架中的吡啶环换成喹啉环,所得的催化剂 **21**<sup>[31]</sup> 同样具有良好的热稳定性,催化中心的寿命较长;随着聚合反应温度以及助催化剂的用量增加,聚合活性显著增加,但是聚合物的分子量则有所下降,而且当 R<sup>1</sup> 位阻较大时,得到较高分子量的聚乙烯。

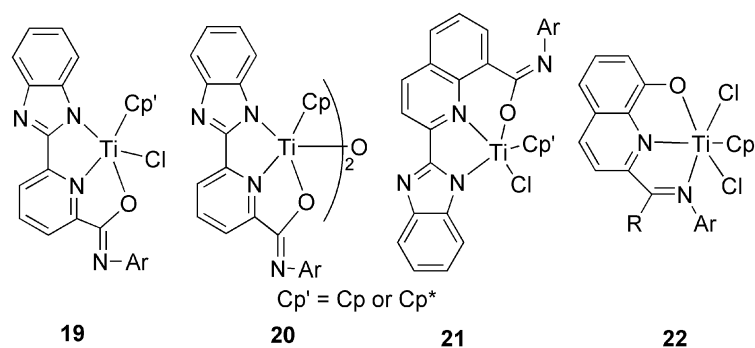


图 9 含三齿配体的单茂配合物催化剂

Figure 9 N<sup>-</sup>N<sup>-</sup>O tridentate half-titanocene complexes

此外,8-羟基喹啉亚胺单茂钛催化剂 **22**<sup>[32]</sup> 在乙烯均聚过程中,当苯环上的 R<sup>1</sup> 基团位阻较小或者具有推电子基团时,其催化聚合活性较高。与含 Cp 基团的催化剂相比,含有 Cp<sup>\*</sup> 基团的催化剂催化活性较高,这一结果印证了文献中有关催化活性的结论<sup>[7]</sup>。催化剂 **22** 乙烯均聚活性高达  $6.44 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ ,能得到高分子量的聚乙烯 ( $M_w = 133$  万);在乙烯/1-己烯共聚时,聚合活性仍然可以高达  $5.20 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ ,同时 1-己烯单体插入率可达 11.6%。

为了提高多齿配位单茂钛催化剂的共聚性能,我们设计合成了 O<sup>-</sup>N 两齿配位的苯甲酸酰胺单茂钛配合物 **23**<sup>[33]</sup>。该催化剂在助催化剂 MAO 的作用下,能有效地催化乙烯与 1-己烯或 1-辛烯共聚合,并表现出明显的“共聚单体效应”,即在较低的单体浓度下,乙烯/1-己烯共聚活性比均聚的活性要高。随着聚合温度增加,聚合活性逐渐降低。在 30℃ 以下所得聚合物的分子量呈双峰分布,在 40℃ 及更高温度时得到分子量单峰分布的聚乙烯,其共聚聚合活性可达  $2.06 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ ,比相同条件下的 CpTiCl<sub>3</sub> 活性高出一个数量级。同时,在共聚过程中,单体的插入率都比较高,1-己烯和 1-辛烯的插入率分别可达 14.7% 和 16.3%,聚合物的熔点下降到 93℃。

## 4 展望

对高性能、高附加值聚烯烃树脂的需求,促使石化企业不断提高催化剂的催化效率并开发新型催化剂来提高乙烯与其它单体的共聚性能,以获得低成本高性能的聚烯烃树脂。同时,高性能聚烯烃树脂还可以通过对现有的聚烯烃树脂进行化学或物理改性来获得,但是要获得结构均匀、成本低廉的聚烯烃,其突破点还是得开发新型高效率的催化剂。钛配合物催化剂,特别是单茂钛配合物催化剂的合成和

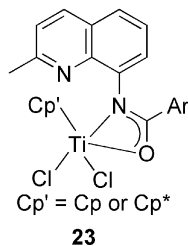


图 10 含 N`O 配位的非桥联单茂配合物催化剂

Figure 10 N`O bidentate ligated half-titanocene catalyst

催化共聚性能研究的快速发展,为高性能树脂制备提供了一个良好的途径。而且,随着茂金属催化剂以及所得高性能聚烯烃树脂相关专利保护期相继失效,必将迎来新一轮高效钛配合物催化剂研究和产业化的热潮,并将为我国聚烯烃产业升级换代带来新的契机,也为研究界的发展带了乐趣和产业化的机会,实现研究和产业化的联动、促进和发展。

## 参考文献:

- [ 1 ] (a) Ziegler K, Gellert H G, Kuhlhorn H. DE Pat 889229. 1953; (b) Natta G, Pino P, Mazzanti G. IT Pat 545332. 1956; IT Pat 536899. 1955; (c) Ziegler K, Belg Pat 533326. 1954; (d) Ziegler K, Holzkamp E, Martin H, Breil H. Angew Chem, 1955, 67(19-2): 541~547; (e) Natta G. J Polym Sci, 1955, 16(82): 143~154.
- [ 2 ] (a) Hogan J P, Banks R L. Belg Pat 530617. 1955; USP 2 825 721. 1958; (b) McDaniel M P. Adv Catal, 1985, (33): 47~98.
- [ 3 ] Kaminsky W. "Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization", Berlin: Springer, 1999; (b) Sinn H, Kaminsky W. "Advances in Organometallic Catalysis". New York: Academic Press, 1980, p99; (c) Sinn H, Kaminsky W. Adv Organomet Chem, 1980, (18): 99~149; (d) Sinn H, Kaminsky W, Vollmer H J. Angew Chem Int Ed, 1980, 19(5): 390~392.
- [ 4 ] (a) McKnight A L, Waymouth R M. Chem Rev, 1998, 98(7): 2587~2598; (b) Imanishi Y, Naga N. Prog Polym Sci, 2001, 26(8): 1147~1198; (c) Arndt S, Okuda J. Chem Rev, 2002, 102(6): 1953~1976.
- [ 5 ] (a) Matsui S, Tohi Y, Mitani M, Saito J, Makio H, Tanaka H, Nitabaru M, Nakano T, Fujita T. Chem Lett, 1999, (10): 1065~1066; (b) Matsui S, Mitani M, Saito J, Tohi Y, Makio H, Matsukawa N, Takagi Y, Tsuru K, Nitabaru M, Nakano T, Tanaka H, Kashiwa N, Fujita T. J Am Chem Soc, 2001, 123(28): 6847~6856; (c) Makio H, Kashiwa N, Fujita T. Adv Synth Catal, 2002, 344(5): 477~493.
- [ 6 ] (a) Yoshida Y, Matsui S, Takagi Y, Mitani M, Nakano T, Tanaka H, Kashiwa N, Fujita T. Organometallics, 2001, 20(23): 4793~4799; (b) Yoshida Y, Mohri J, Ishii S, Mitani M, Saito J, Matsui S, Makio H, Nakano T, Tanaka H, Onda M, Yamamoto Y, Mizuno A, Fujita T. J Am Chem Soc, 2004, 126(38): 12023~12032; (c) Yoshida Y, Matsui S, Fujita T. J Organomet Chem, 2005, 690(20): 4382~4397.
- [ 7 ] Nomura K, Liu J, Padmanabhan S, Kitiyanan B. J Mol Catal A, 2007, 267(1-2): 1~29.
- [ 8 ] (a) Makio H, Terao H, Iwashita A, Fujita T. Chem Rev, 2011, 111(3): 2363~2449; (b) 左伟伟, 孙文华. 高分子通报, 2009, (4): 1~17.
- [ 9 ] Chen L, Hou J, Sun W H. Appl Cat A, 2003, 246(1): 11~16.
- [ 10 ] 侯俊先, 陈立道, 唐秀波, 孙文华. 高分子学报, 2004, (5): 754~757.
- [ 11 ] Li J, Gao T, Zhang W, Sun W H. Inorg Chem Commun, 2003, 6(11): 1372~1374.
- [ 12 ] Zuo W, Sun W H, Zhang S, Hao P, Shiga A. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45(15): 3415~3430.
- [ 13 ] Liu S, Zuo W, Zhang S, Hao P, Wang D, Sun W H. J Polym Sci A: Polym Chem, 2008, 46(10): 3411~3423.
- [ 14 ] (a) Pennington D A, Coles S J, Hursthouse M B, Bochmann M, Lancaster S J. Chem Commun, 2005, (25): 3150~3152; (b) Broomfield L M, Sarazin Y, Wright J A, Hughes D L, Clegg W, Harrington R W, Bochmann M. J Organomet Chem, 2007, 692(21): 4603~4611; (c) Pennington D A, Coles S J, Hursthouse M B, Bochmann M, Lancaster S J. Macromol Rapid Commun, 2006, 27(8): 599~604.
- [ 15 ] Paolucci G, Zanella A, Sporni L, Bertolasi V, Mazzeo M, Pellecchia C. J Mol Catal A, 2006, 258(1-2): 275~283.
- [ 16 ] (a) Wang C, Ma Z, Sun X L, Gao Y, Guo Y H, Tang Y, Shi L P. Organometallics, 2006, 25(13): 3259~3266; (b) Cui K, Liu B, Wang C, Yu J Y, Ma Z. J Mol Catal A, 2006, 266(1-2): 93~99.
- [ 17 ] Suzuki Y, Kinoshita S, Shibahara A, Ishii S, Kawamura K, Inoue Y, Fujita T. Organometallics, 2010, 29(11): 2394~2396.
- [ 18 ] Huang W, Zhang W, Liu S, Liang T, Sun W H. J Polym Sci A: Polym Chem, 2011, 49(8): 1887~1894.

- [19] Wang Y, Zhang W, Huang W, Wang L, Redshaw C, Sun W H. *Polymer*, 2011, 52(17); 3732~3737.
- [20] Gómez R, Duchateau R A, Chernega N, Teuben J H, Edelmann F T, Green M L H. *J Organomet Chem*, 1995, 491(1-2); 153~158.
- [21] (a) Nomura K, Naga N, Miki M, Yanagi K, Imai A. *Organometallics*, 1998, 17(11); 2152~2154; (b) Nomura K, Naga N, Miki M, Yanagi K. *Macromolecules*, 1998, 31(22); 7588~7597; (c) Nomura K, Komatsu T, Imanishi Y. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, 152(1-2); 249~252; (d) Nomura K. *Dalton Trans*, 2009, (41); 8811~8823; (e) Itagaki K, Hasumi S, Fujiki M, Nomura K. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, 303(1-2); 102~109; (f) Khan F Z, Kakinuki K, Nomura K. *Macromolecules*, 2009, 42(11); 3767~3773; (g) Kakinuki K, Fujiki M, Nomura K. *Macromolecules*, 2009, 42(13); 4585~4595; (h) Itagaki K, Nomura K. *Macromolecules*, 2009, 42(14); 5097~5103.
- [22] Kim T. J, Kim S. K, Kim B. J, Son H. J, Hahn J S, Cheong M, Mitoraj M, Srebro M, Piekost, Michalak A, Kang S O. *Chem Eur J*, 2010, 16(19); 5630~5644.
- [23] Wu Q, Su Q, Ye L, Li G, Mu Y. *Dalton Trans*, 2010, 39(10); 2525~2535.
- [24] Nomura K, Komatsu T, Imanishi Y. *Macromolecules*, 2000, 33(22); 8122~8124.
- [25] Nomura K, Fujita K, Fujiki M. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 220(2); 133~144.
- [26] Zuo W, Zhang S, Sun W H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47(2); 357~372.
- [27] Liu S, Yi J, Zuo W, Wang K, Wang D, Sun W H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47(12); 3154~3169.
- [28] Doherty S, Errington R J, Jarvis A P, Collins S, Clegg W, Elsegood M R J. *Organometallics*, 1998, 17(16); 3408~3410.
- [29] (a) Flores J C, Chien J C W, Rausch M D. *Organometallics*, 1994, 13(11); 4140~4142; (b) Flores J C, Chien J C W, Rausch M D. *Macromolecules*, 1996, 29(25); 8030~8035.
- [30] Zuo W, Zhang S, Liu S, Liu X, Sun W H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46(10); 3396~3410.
- [31] Sun W H, Liu S, Zhang W, Zeng Y, Wang D, Liang T. *Organometallics*, 2010, 29(4); 732~741.
- [32] (a) Huang W, Sun W H, Redshaw C. *Dalton Trans*, 2011, 40(25); 6802~6809; (b) Huang W, Li B, Wang Y, Zhang W, Wang L, Li Y. S, Sun W H, Redshaw C. *Catal Sci Technol*, 2011, 1(7); 1208~1215.
- [33] Liu S, Sun W H, Zeng Y, Wang D, Zhang W, Li Y. *Organometallics*, 2010, 29(11); 2459~2464.

## New Progress of Titanium Complex Pre-catalysts

HUANG Wei, ZHANG Wen-juan, SUN Wen-Hua

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

**Abstract**; Linear low density polyethylene (LLDPE) is an advanced resin within polyolefins, and has been one of the most demanding synthetic materials and fast industrialized in recent years. The development is relied on the pre-catalysts, in which titanium complexes have widely explored. In this feature article, the new progress and our contribution of titanium complex pre-catalysts is illustrated, and the correlations between complex structures and their catalytic performances are discussed.

**Key words**; Titanium complex; Half-titanocene complex; Pre-catalyst; Ethylene Polymerization; Ethylene Co-Polymerization