



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150155

## 新型吡啶类配体/Cr(Ⅲ)/MAO 催化乙烯齐聚

刘莹, 张乐, 许云, 范琳琳, 姜涛  
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

**摘要:** 为了探寻新型乙烯齐聚催化剂, 合成并表征了两种新型吡啶类配体, N-(二苯基膦)-吡啶-2-胺(L1)和 N-(二苯基膦)-6-甲基吡啶-2-胺(L2). 将其分别与  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  络合制备了相应的铬络合物 C1 和 C2, 并详细研究了 C1/MAO、C2/MAO 催化乙烯齐聚的反应行为. 研究表明: 以甲苯为溶剂, C1/MAO 催化乙烯齐聚的催化活性可达  $4.79 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ , 产物为宽分布的线性  $\alpha$ -烯烃. 以环己烷为溶剂, C1/MAO 催化乙烯齐聚表现出良好的选择性, 1-己烯和 1-辛烯总选择性达到 88.24%.

**关键词:** 乙烯; 齐聚; 吡啶类配体; 铬络合物

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2016)05-0030-05

## Ethylene Oligomerization Catalyzed by Pyridine-based Ligands/Cr(Ⅲ)/MAO

LIU Ying, ZHANG Le, XU Yun, FAN Linlin, JIANG Tao

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In order to find novel catalyst for ethylene oligomerization, two pyridine-based ligands, N-(diphenylphosphino)-pyridin-2-amine (L1) and N-(diphenylphosphino)-6-methylpyridin-2-amine (L2) were synthesized and characterized. The corresponding chromium complexes, C1 and C2, were synthesized by combining  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  with L1 and L2 respectively. The catalytic properties of C1/MAO and C2/MAO for ethylene oligomerization were investigated systematically. It was revealed that the catalytic activity of C1/MAO in toluene reached  $4.79 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$  and the products were linear  $\alpha$ -olefins with a wide range of distribution. In cyclohexane, it had good selectivity towards 1-octene and 1-hexene, which is up to 88.24% in total.

**Key words:** ethylene; oligomerization; pyridine-based ligands; chromium complexes

1-己烯和 1-辛烯是生产线性低密度聚乙烯(LLDPE)的重要共聚单体, 由乙烯选择性三聚和四聚生产 1-己烯和 1-辛烯具有很高的原子利用率和较好的经济性<sup>[1-2]</sup>. 现有的乙烯三聚和四聚催化剂大多是含有配体的铬系配合物<sup>[3-4]</sup>, 配体的结构对催化性能有很大的影响, 因此新型配体的研究开发是乙烯选择性三聚和四聚领域内研究的热点<sup>[5-9]</sup>. 2010 年, Licciulli 等<sup>[10]</sup>曾报道 NNN 型二吡啶基胺配体, 通过调节吡啶基上的空间位阻基团来调节齐聚产物为纯 1-辛烯或 1-己烯, 但是产物中有大量聚乙烯蜡生

成. 2012 年, Shaikh 等<sup>[11]</sup>对 PNP 配体骨架进行改造, 设计合成了 PNNP 型配体用于催化乙烯齐聚, 1-辛烯的选择性高达 91%, 这一发现证明了含 P 和 N 原子配体的铬络合物在催化乙烯选择性齐聚方面具有优势. 除此以外, 大量研究<sup>[5,7,12-13]</sup>表明催化体系中, 膦胺配体 N 原子上的取代基对催化体系的活性和目的产物的选择性有很大的影响.

本文设计合成了配体 N-(二苯基膦)-吡啶-2-胺(L1)和 N-(二苯基膦)-6-甲基吡啶-2-胺(L2). 将其与  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  络合, 以甲基铝氧烷(MAO)为助催

收稿日期: 2015-10-13; 修回日期: 2016-01-13

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国石油天然气集团公司石油化工联合基金资助项目(U1162114); 中国石油科技攻关计划项目

作者简介: 刘莹(1989—), 女, 河北人, 硕士研究生; 通信作者: 姜涛, 教授, jiangtao@tust.edu.cn.

数字出版日期: 2016-05-19; 数字出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20160519.1027.004.html>.

剂,研究了该催化体系催化乙烯齐聚的性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

氯化二苯基膦(98%)、2-氨基吡啶(98%)、2-氨基-6-甲基吡啶(98%),美国 Aldrich 试剂公司; MAO(1.4 mol/L 甲苯溶液),美国 Albemarle 公司;高纯氮气,天津四知气体;乙烯,聚合级,天津赛美特种气体有限公司;甲苯、环己烷、四氢呋喃、三乙胺,分析纯,天津江天化工技术有限公司,经过分子筛干燥、金属钠回流后使用;四氢呋喃三氯化铬(97%),实验室合成;正丁基锂(1.6 mol/L 己烷溶液),北京百灵威科技有限公司;乙醚、正庚烷,分析纯,天津江天化工技术有限公司。

LS800S 型手套箱,成都德力斯事业有限公司; DMX400 型核磁共振分析仪,美国 Bruker 公司; Vario ELIII 型元素分析仪,德国 Elementar 公司; 150 mL 玻璃反应釜,美国 Lab Crest 公司; 7890A 型气相色谱分析仪,美国 Agilent technologies 公司。

### 1.2 配体的合成及表征

配体 L1 和 L2 的结构如图 1 所示。

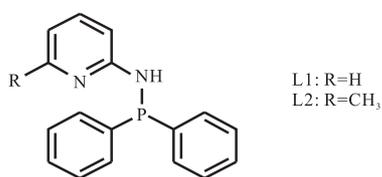


图 1 配体的结构

Fig. 1 The structure of ligands

L1 的合成:将 1.00 g (10.60 mmol) 2-氨基吡啶溶于 10 mL 四氢呋喃中,加入 1.5 mL (10.60 mmol) 三乙胺,搅拌溶解后降温至 0 °C,再向其缓慢滴加 1.9 mL (10.60 mmol) 氯化二苯基膦,室温反应 12 h 后,过滤除去三乙胺盐酸盐沉淀,滤液浓缩后冷冻,将沉淀过滤经正己烷洗涤干燥后得白色固体粉末,产率为 40.69%。<sup>1</sup>H NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, TMS): 5.26 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H, NH), 6.78 ~ 6.67 (m, 1 H, Py), 7.02 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, Py), 7.41 (dd,  $J$  = 32.0, 2.8 Hz, 6 H, Ph), 7.55 ~ 7.46 (m, 4 H, Ph), 7.487 (s, 1 H, Py), 8.12 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 1 H, Py); <sup>13</sup>C NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 108.79, 108.94, 115.08, 128.56, 129.26, 131.16, 131.37, 137.81, 137.83, 139.51, 139.62, 148.23, 158.41, 158.61; <sup>31</sup>P NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): 25.94。

元素分析理论值 (C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>P): C 73.37, H 5.43, N 10.07; 实测值: C 73.25, H 5.31, N 10.09。

L2 的合成:将 1.00 g (9.25 mmol) 2-氨基-6-甲基吡啶溶于 20 mL 乙醚中,搅拌溶解后降温至 -78 °C,加入 6.5 mL 正丁基锂 (1.6 mol/L) 搅拌均匀,室温反应 2 h,再降温至 -78 °C,缓慢滴加 1.7 mL (9.25 mmol) 氯化二苯基膦,室温反应 12 h 后过滤除去锂盐,滤液浓缩后冷冻,将沉淀过滤经正己烷洗涤干燥后得白色固体粉末,产率为 44.44%。<sup>1</sup>H NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, TMS): 2.383 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.23 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H, NH), 6.58 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H, Py), 6.90 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1 H, Py), 7.26 (s, 1 H, Py), 7.37 (dd,  $J$  = 16.0, 5.6 Hz, 6 H, Ph), 7.46 (td,  $J$  = 7.5, 2.9 Hz, 4 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 105.06 ~ 105.24, 114.48, 128.54, 129.24, 131.20, 131.40, 138.18, 138.20, 139.51, 139.62, 157.06, 158.06; <sup>31</sup>P NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): 25.66。元素分析理论值 (C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>P): C 73.96, H 5.86, N 9.58; 实测值: C 74.07, H 5.79, N 9.45。

### 1.3 铬络合物的合成

络合物 C1 的合成:将 CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> 溶于 15 mL THF 搅拌至溶液呈紫色浑浊,将配体 L1 溶于 10 mL THF 搅拌至无色透明,将前者逐滴滴入后者,并充分搅拌,溶液由无色变绿色,最后变为墨绿色,溶液过滤抽干,四氢呋喃溶解,-30 °C 重结晶得深蓝色晶体络合物 C1,收率 68.0%。元素分析理论值 (C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>CrN<sub>2</sub>P): C 46.76, H 3.46, N 6.42; 实测值: C 46.44, H 3.07, N 6.03。

络合物 C2 的合成:络合物 C2 的合成步骤同上,将 L1 换成 L2,最终得到灰蓝色晶体络合物 C2,收率 77.0%。元素分析理论值 (C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>3</sub>CrN<sub>2</sub>P): C 47.97, H 3.80, N 6.22; 实测值: C 47.66, H 3.52, N 6.01。

### 1.4 乙烯齐聚反应

乙烯齐聚反应在 150 mL 的 Lab Grest 透明耐高压玻璃反应釜中进行。玻璃反应釜使用电热鼓风干燥箱烘热并趁热抽真空,冷却至室温后,经高纯氮气和乙烯各置换 3 次后通入乙烯气体,使体系压力处于微正压,在一定温度下依次加入溶剂、MAO、铬络合物的溶液,通入乙烯至预定压力进行乙烯齐聚反应。反应 30 min 后,停止反应,冷却,卸压。

### 1.5 产物分析

乙烯齐聚液相产物采用 7890A 型气相色谱仪分析,以正庚烷为内标物,分别计算催化活性和各种乙

烯齐聚产物的选择性. 色谱条件: SE30 毛细管柱, 载气  $N_2$ , 流量 30 mL/min, FID 检测器. 柱温箱采用程序升温: 初温 35  $^{\circ}C$ , 保持 10 min 后, 以 10  $^{\circ}C$ /min 升温至 280  $^{\circ}C$ , 进样器温度为 250  $^{\circ}C$ , 检测器温度为 300  $^{\circ}C$ , 进样量 1.0  $\mu$ L. 乙烯聚合固相产物经质量分数为 10% 的盐酸酸化乙醇溶液洗涤, 60  $^{\circ}C$  真空干燥, 称其质量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对催化剂性能的影响

在压力 0.8 MPa、 $n(Al) : n(Cr) = 300$ 、溶剂为甲苯、 $c(Cr) = 4.16 \times 10^{-4}$  mol/L、反应时间 30 min 的条

件下, 探讨反应温度对络合物 C1/MAO 在甲苯中催化乙烯齐聚性能的影响, 结果见表 1. 由表 1 可以看出: 催化活性(每摩尔铬每小时催化产生产物的质量)随着反应温度升高而升高. 当反应温度低于 60  $^{\circ}C$  时, 催化活性很低且升高幅度很小; 当温度由 60  $^{\circ}C$  升至 80  $^{\circ}C$  时, 反应活性升高幅度很大. 这主要是因为当温度达到 80  $^{\circ}C$  时, 催化中心逐步活化, 催化活性明显升高, 另一方面, 随着反应温度的增加, 齐聚反应的链增长速率和链转移速率增加<sup>[14]</sup>, 从而使催化活性增加. 但齐聚产物分布由 1-C<sub>8</sub><sup>=</sup> 为主逐渐转变为宽分布, 可能是因为温度升高, 金属活性中心链增长速率大于链转移速率, 导致产物向高碳数  $\alpha$ -烯烃转移<sup>[5]</sup>.

表 1 反应温度对催化活性和产物选择性的影响

Tab. 1 Effect of reaction temperature on catalytic activity and product selectivity

$t/^{\circ}C$	活性/( $g \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ )	选择性/%			
		1-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>8</sub> <sup>=</sup>	$\geq 1-C_{10}$ <sup>=</sup>
40	$0.28 \times 10^4$	15.69	29.41	52.94	1.96
60	$0.91 \times 10^4$	22.99	37.35	39.66	0
80	$3.91 \times 10^5$	9.64	17.70	18.65	54.01
100	$4.17 \times 10^5$	9.94	16.47	18.70	54.89

### 2.2 反应压力对催化剂性能的影响

在温度 80  $^{\circ}C$ 、 $n(Al) : n(Cr) = 300$ 、溶剂为甲苯、 $c(Cr) = 4.16 \times 10^{-4}$  mol/L、反应时间 30 min 的条件下, 探讨反应压力对络合物 C1/MAO 在甲苯中催化乙烯齐聚性能的影响, 结果见表 2. 由表 2 可以看出: 催化活性随反应压力的升高而升高. 这是因为随

着反应压力增加, 气相乙烯分子向溶剂扩散速率变快, 溶剂中的乙烯浓度升高<sup>[14]</sup>, 乙烯分子向催化中心进攻参与配位插入的几率增加, 使催化活性增加. 随着反应压力的增加, 产物向高碳数烯烃方向转移, 可能是因为链增长反应速率增加所致<sup>[15]</sup>.

表 2 反应压力对催化活性和产物选择性的影响

Tab. 2 Effect of reaction pressure on catalytic activity and product selectivity

$p/MPa$	活性/( $g \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ )	选择性/%			
		1-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>8</sub> <sup>=</sup>	$\geq 1-C_{10}$ <sup>=</sup>
0.4	$7.60 \times 10^4$	16.84	22.75	20.73	39.68
0.6	$1.76 \times 10^5$	11.93	20.42	19.49	48.16
0.8	$3.72 \times 10^5$	9.64	17.70	18.65	54.01
1.0	$4.45 \times 10^5$	7.74	15.24	16.71	60.31

### 2.3 $n(Al) : n(Cr)$ 对催化剂性能的影响

在温度 80  $^{\circ}C$ 、压力 0.8 MPa、溶剂为甲苯、 $c(Cr) = 4.16 \times 10^{-4}$  mol/L、反应时间 30 min 的条件

下, 探讨  $n(Al) : n(Cr)$  对络合物 C1/MAO 在甲苯中催化乙烯齐聚性能的影响, 结果见表 3.

表 3  $n(Al) : n(Cr)$  对催化活性和产物选择性的影响

Tab. 3 Effect of Al/Cr molar ratio on catalytic activity and product selectivity

$n(Al) : n(Cr)$	活性/( $g \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ )	选择性/%			
		1-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>8</sub> <sup>=</sup>	$\geq 1-C_{10}$ <sup>=</sup>
100	$0.01 \times 10^4$	3.70	14.82	81.48	0
200	$2.00 \times 10^5$	11.83	15.21	18.13	54.83
300	$3.72 \times 10^5$	9.64	17.70	18.65	54.01
400	$4.01 \times 10^5$	9.25	18.68	17.94	54.13
500	$4.79 \times 10^5$	10.26	17.48	17.47	54.79

由表3可以看出,随着 $n(\text{Al}) : n(\text{Cr})$ 的增加,催化活性逐渐升高,当 $n(\text{Al}) : n(\text{Cr}) = 100$ 时,大部分MAO主要用来除去体系中的残留的氧气和水分等杂质,剩余量不足以与铬及其他催化剂组分形成催化活性物种<sup>[16]</sup>,所以活性较低,随着MAO用量增加,一部分MAO用来消除溶液体系中残留的氧气和水分,剩余部分使金属配合物烷基化形成活性位,所以催化活性随 $n(\text{Al}) : n(\text{Cr})$ 的增加而增加<sup>[16]</sup>.当 $n(\text{Al}) : n(\text{Cr}) = 500$ 时,C1/MAO催化乙烯齐聚的活性达到最高 $4.79 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ .

#### 2.4 反应溶剂对催化剂性能的影响

在压力 0.8 MPa、 $n(\text{Al}) : n(\text{Cr}) = 300$ 、 $c(\text{Cr}) =$

$4.16 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、反应时间 30 min 的条件下,探讨反应溶剂对 C1/MAO 催化乙烯齐聚性能的影响,结果见表4.由表4可以看出:络合物 C1/MAO 在甲苯中催化乙烯齐聚,100 °C 时活性达到  $4.17 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ ,产物中 $\alpha$ -烯烃呈宽分布.而 C1/MAO 在环己烷中催化乙烯齐聚,产物仍全部为 $\alpha$ -烯烃,当温度为 60 °C 时,其中 1-己烯和 1-辛烯的总选择性能够达到 88.24%,这可能由于 Cr 与溶剂配位络合,从而影响产物的分布<sup>[17]</sup>.但此时活性比甲苯为溶剂时活性低,这是因为甲苯极性比环己烷大,有利于乙烯和络合物的溶解<sup>[7]</sup>,所以催化活性较高.

表4 溶剂对催化活性和产物选择性的影响

Tab. 4 Effect of solvent on catalytic activity and product selectivity

溶剂	$t/^\circ\text{C}$	活性/ $(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	选择性/%			
			1-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>8</sub> <sup>=</sup>	$\geq 1\text{-C}_{10}$ <sup>=</sup>
甲苯	80	$3.91 \times 10^5$	9.64	17.70	18.65	54.01
甲苯	100	$4.17 \times 10^5$	9.94	16.47	18.70	54.89
环己烷	60	$0.25 \times 10^4$	11.76	66.67	21.57	0
环己烷	80	$0.28 \times 10^4$	15.25	49.15	35.60	0

#### 2.5 配体的结构对催化剂性能的影响

在压力 0.8 MPa、 $n(\text{Al}) : n(\text{Cr}) = 300$ 、溶剂为环己烷、 $c(\text{Cr}) = 4.16 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、反应时间 30 min 的条件下,探讨不同结构的吡啶基配体对乙烯齐聚的影响,结果见表5.结合表4和表5可以看出:络合物 C1/MAO 催化乙烯齐聚产物中均为 $\alpha$ -烯烃,当温度

为 60 °C 时,1-己烯和 1-辛烯的选择性高达 88.24%,吡啶环上 N 邻位添加给电子基团的甲基后,当反应温度为 40 °C 时,C2/MAO 催化乙烯聚合产物中聚乙烯选择性达到 96.96%.可能是由于配体空间位阻增大,链增长速率大于链转移速率,产物向大分子质量聚乙烯转移,这与相关文献报道一致<sup>[18-19]</sup>.

表5 不同吡啶基配体对催化活性和选择性的影响

Tab. 5 Effect of pyridine-based ligands on catalytic activity and product selectivity

络合物	$t/^\circ\text{C}$	活性/ $(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	选择性/%				PE	$M_w(\text{PE})$	$T_m(\text{PE})/^\circ\text{C}$
			1-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	1-C <sub>8</sub> <sup>=</sup>	$\geq 1\text{-C}_{10}$ <sup>=</sup>			
C1	40	$0.23 \times 10^4$	17.02	48.94	34.04	0	0	—	—
	80	$0.28 \times 10^4$	15.25	49.15	35.60	0	0	—	—
C2	40	$4.18 \times 10^4$	0.68	1.35	1.01	0	96.96	26 302	132.10
	80	$1.60 \times 10^4$	0.92	5.24	1.86	0	91.98	49 711	130.42

### 3 结论

本文设计并合成了两种新型吡啶类配体 N-(二苯基膦)-吡啶-2-胺(L1)和 N-(二苯基膦)-6-甲基吡啶-2-胺(L2).将其分别与  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  络合制备了相应的铬络合物 C1 和 C2,在助催化剂 MAO 作用下催化乙烯齐聚.以甲苯为溶剂,在反应温度 80 °C、反应压力 0.8 MPa、 $n(\text{Al}) : n(\text{Cr}) = 500$  时,C1/MAO 催

化乙烯齐聚的催化活性可达到  $4.79 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ ,产物为线性 $\alpha$ -烯烃,呈宽分布.以环己烷为溶剂,在反应温度 60 °C、反应压力 0.8 MPa、 $n(\text{Al}) : n(\text{Cr}) = 300$  时,C1/MAO 催化乙烯齐聚,1-己烯和 1-辛烯总选择性达到 88.24%.配体的吡啶环上 N 邻位氢由甲基取代后,C2/MAO 催化乙烯聚合产物中聚乙烯选择性可达到 96.96%.

#### 参考文献:

[1] Agapie T. Selective ethylene oligomerization: Recent

- advances in chromium catalysis and mechanistic investigations[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255(7): 861–880.
- [ 2 ] Bryliakov K P, Talsi E P. Frontiers of mechanistic studies of coordination polymerization and oligomerization of  $\alpha$ -olefins[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 256(23): 2994–3007.
- [ 3 ] McGuinness D S. Olefin oligomerization via metallacycles: Dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 111(3): 2321–2341.
- [ 4 ] Zhu F, Wang L, Yu H J. Recent research progress in preparation of ethylene oligomers with chromium-based catalytic systems[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2011, 14(1): 1–23.
- [ 5 ] Bollmann A, Blann K, Dixon J T, et al. Ethylene tetramerization: A new route to produce 1-octene in exceptionally high selectivities[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(45): 14712–14713.
- [ 6 ] 宁英男, 薛秋梅, 毛国梁, 等. 乙烯四聚催化体系双膦胺配体的结构与性能[J]. *化工进展*, 2011, 30(5): 1003–1007.
- [ 7 ] Blann K, Bollmann A, de Bod H, et al. Ethylene tetramerisation: Subtle effects exhibited by N-substituted diphosphinoamine ligands[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249(2): 244–249.
- [ 8 ] Overett M J, Blann K, Bollmann A, et al. Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands[J]. *Chemical Communications*, 2005(5): 622–624.
- [ 9 ] Thapa I, Gambarotta S, Korobkov I, et al. Switchable chromium(II) complexes of a chelating amidophosphine (N-P) for selective and nonselective ethylene oligomerization[J]. *Organometallics*, 2010, 29(18): 4080–4089.
- [ 10 ] Licciulli S, Thapa I, Albahily K, et al. Towards selective ethylene tetramerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(48): 9225–9228.
- [ 11 ] Shaikh Y, Albahily K, Sutcliffe M, et al. A highly selective ethylene tetramerization catalyst[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(6): 1395–1398.
- [ 12 ] Jiang T, Zhang S, Jiang X L, et al. The effect of N-aryl bisphosphineamine ligands on the selective ethylene tetramerization[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 279(1): 90–93.
- [ 13 ] Park J E, Kang S K, Woo J O, et al. Highly active chromium(III) complexes based on tridentate pyrazolyl pyridyl ligands for ethylene polymerization and oligomerization[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(21): 9964–9969.
- [ 14 ] Kuhlmann S, Dixon J T, Haumann M, et al. Influence of elevated temperature and pressure on the chromium catalyzed tetramerisation of ethylene[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2006, 348(10/11): 1200–1206.
- [ 15 ] Jiang T, Chen H, Ning Y N, et al. Preparation of 1-octene by ethylene tetramerization with high selectivity[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(5): 521–523.
- [ 16 ] Wöhl A, Müller W, Peitz S, et al. Influence of process parameters on the reaction kinetics of the chromium catalyzed trimerization of ethylene[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(26): 7833–7842.
- [ 17 ] Brückner A, Jabor J K, McConnell A E C, et al. Monitoring structure and valence state of chromium sites during catalyst formation and ethylene oligomerization by in situ EPR spectroscopy[J]. *Organometallics*, 2008, 27(15): 3849–3856.
- [ 18 ] Yang Y, Gurnham J, Liu B P, et al. Selective ethylene oligomerization with chromium complexes bearing pyridine-phosphine ligands: Influence of ligand structure on catalytic behavior[J]. *Organometallics*, 2014, 33(20): 5749–5757.
- [ 19 ] Yang Y, Liu Z, Liu B P, et al. Selective ethylene tri-/tetramerization by in situ-formed chromium catalysts stabilized by N, P-based ancillary ligand systems[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(10): 2353–2361.

责任编辑: 周建军