

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170142

乙烯高选择性四聚反应机理研究进展

邵怀启, 王若飞, 王晶晶, 姜 涛
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘 要: 1-辛烯作为乙烯共聚单体可极大地改善线性低密度聚乙烯的性能, 因此乙烯高选择性四聚制 1-辛烯得到了广泛关注. 本文围绕铬基催化体系催化乙烯四聚反应机理, 论述铬活性中心的价态、双膦胺配体、烷基铝助催化剂等关键因素对乙烯四聚反应机制的影响, 对乙烯四聚可能存在的单铬金属中心和双铬金属中心反应机理的研究背景及现状进行总结, 并提出乙烯四聚机理研究的思路.

关键词: 乙烯四聚; 反应机理; 1-辛烯; 铬基催化剂

中图分类号: TQ320

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2017)06-0001-07

Research Progress in the Reaction Mechanism for Selective Tetramerization of Ethylene

SHAO Huaiqi, WANG Ruofei, WANG Jingjing, JIANG Tao

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

Abstract: Selective tetramerization of ethylene to 1-octene has received growing attention, because 1-octene, as a comonomer, can improve the properties of linear low-density polyethylene. Focusing on the reaction mechanism of chromium-based catalyst system to ethylene tetramerization, the influence of chromium active state, diphosphinoamine ligands and alkylaluminium cocatalyst on the reaction mechanism of ethylene tetramerization were discussed. The background and development of possible mononuclear and binuclear mechanism in ethylene tetramerization were reviewed, and the research methodology for the mechanism of ethylene tetramerization was proposed.

Key words: ethylene tetramerization; reaction mechanism; 1-octene; chromium-based catalyst

线性 α -烯烃(C_6-C_{10})具有非常重要的应用价值. 其中, 1-己烯和 1-辛烯作为制备线性低密度聚乙烯的共聚单体, 可明显增加聚乙烯的光学性能、抗撕强度和抗冲击强度^[1]; 1-癸烯是合成高性能润滑油的主要前体^[2]. 因此, 研究和开发乙烯高选择性齐聚制备线性 α -烯烃的催化剂及工艺吸引了研究者的广泛关注^[3].

目前, 乙烯高选择性齐聚制备 1-己烯和 1-辛烯已经实现了工业生产^[3-4], 而 1-癸烯主要由乙烯非选择性齐聚得到的宽分布 α -烯烃经分离得到. 乙烯三聚制 1-己烯遵循单金属环反应机理已经被广泛接受, 但作为乙烯三聚过程的拓展, 在 Cr/PNP(PNP 结

构如图 1 所示)催化体系下乙烯经金属九元环中间体进行四聚反应则存在争议^[5]. 由于不能确定乙烯四聚反应机理, 很难确定更有效的乙烯四聚催化体系的研究开发方向, 乙烯选择性五聚研究更是无从下手.

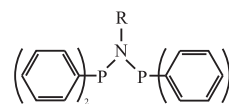


图 1 用于乙烯四聚的 PNP 配体结构

Fig. 1 The structure of PNP ligand for ethylene tetramerization

本文围绕乙烯四聚合成 1-辛烯的反应机理, 从影响反应机制的关键因素和反应机理两个方面对乙

收稿日期: 2017-05-22; 修回日期: 2017-06-16

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(15JCYBJC48100, 16JCZDJC31600); 国家重点研发计划项目(2017YFB0306703)

作者简介: 邵怀启(1973—), 男, 黑龙江大庆人, 教授, shaohq@tust.edu.cn

烯四聚反应机理的研究进展进行了阐述。

1 影响反应机制的关键因素

1.1 铬的价态

在金属铬的价态和金属活性中心的结构方面目前仍存在争议。铬系催化体系一般采用三价铬源,在助催化剂的作用下金属活性中心被还原为一价或二价^[3,6-8],反应遵循 Cr(I)/Cr(III) 或者 Cr(II)/Cr(IV) 氧化还原催化循环^[9-11]。

Bollmann 等^[7]的研究表明,金属铬离子用于活性物种的形成,存在 Cr(I) 和 Cr(III) 的氧化还原循环反应。Rucklidge 等^[9]研究发现助催化剂烷基铝/烷基铝氧烷首先活化 Cr(III) 形成一种活性阳离子 Cr(I) 物种,而 PNP 配体在此过程中化合价并没有发生变化。Overett 等^[12]通过氙元素追踪实验也证实了 Cr(I) 和 Cr(III) 价态的变化。唐思杨^[13]采用二维定量构效关系方法(QSAR)结合密度泛函理论进行了理论计算,结果显示乙烯选择性三聚催化机理可能遵循 Cr(I)/Cr(III) 循环,乙烯选择性四聚催化机理可能遵循 Cr(II)/Cr(IV) 循环。Skobeleev 等^[14]通过对 Cr/吡咯/烷基铝乙烯三聚催化体系的探究,发现反应遵循 Cr(I)/Cr(III) 催化循环。

对于 Cr(II) 活性中心也有报道,Brückner 等^[10]和 Rabeah 等^[11]通过 EPR 和 XAS 对 PNP-Cr 系催化剂研究表明,该反应体系中活性组分铬的价态为二价。此外,Aluri 等^[15]合成了多种 PN 配体,与 Cr(0) 络合催化乙烯三聚(四聚产物较少),并比较了这一配体与其他金属络合时对乙烯三聚活性的影响,其中 Cr 的价态是 0 价。由于现阶段对乙烯三聚催化机理的研究比较充分,对活性组分铬价态的研究也主要集中在三聚催化体系中,乙烯四聚催化体系铬的价态变化还有待进一步探究。

1.2 配体的作用

在催化体系中,配体的主要作用是和铬配位形成络合物来稳定金属活性中心,经烷基铝活化后催化乙烯四聚。Sasol 公司报道 PNP 配体用于乙烯四聚催化体系以后,许多学者进行跟踪研究,通过设计并合成新型 PNP 型配体,研究了 PNP 型配体的结构、电子效应、取代基结构等对催化体系性能的影响^[16-19]。这些研究结果表明:配体的空间位阻、取代基、磷的碱性、配位角和骨架的刚性等都是影响催化体系活性和选择性的关键因素。

本文重点介绍 Cr 系催化体系中 PNP 的空间结

构和配位性质对催化剂活性和选择性的影响。使用不同结构的 PNP,四聚催化剂可以转变为三聚催化剂,这是通过增加空间位阻来实现的,即 P-Ar 部分的邻位取代^[20]或在该 P-Ar 部分上添加邻位供体基团^[21-22]。此外,已经显示改变 PNP 配体的 N 取代基也影响整个反应选择性。

唐思杨^[13]研究表明,PNP-Cr 骨架对称性显著影响 1-己烯和 1-辛烯选择性,PNP 骨架中的一个 P 原子和 Cr 原子中心靠近中心线,增加 N—C 距离,或者减小 PNP 角度均能增加 1-辛烯和 1-己烯的选择性,后者效果更加显著。PNP-Cr 骨架具有更好的对称性和平面性,有利于增加 1-辛烯选择性,减少 N 原子 NBO 电荷可以增加 1-辛烯的选择性;增加氮上的取代基或磷上的取代基团能增加 1-己烯的选择性。

姜涛等^[23]合成了一系列 N 取代基为卤代苯基的双磷胺配体,该配体与 Cr(III)/MAO 络合催化乙烯三聚/四聚。实验发现邻位取代的吸电子能力越强,配体整体吸电子能力越强,催化活性越高。这是由于配体吸电子能力的增强,导致中心金属原子上电子云密度下降,使中心金属更易与乙烯的 π 电子发生相互作用,从而提高催化活性。同时,金属中心的 Lewis 酸性增大有利于 β -氢消除,因此配体吸电子能力增强也明显改善催化体系对低碳 α -烯烃的选择性。配体 P-Ar 部分的邻位上带有给电子取代基时,金属络合物也有催化活性。Carter 等^[22]研究了带有给电子基团的 PNP/Cr/MAO 催化体系,进行乙烯齐聚,发现该体系对乙烯三聚有较好的催化活性和选择性。实验发现,只有当配体苯环的邻位上带有甲氧基时,配合物才有催化活性,而带有其他取代基时配合物没有催化活性。原因是邻位甲氧基作为潜在的供电子体,增加了铬中心的配位饱和度,通过提高催化剂的稳定性来提高催化活性。Killian 等^[24]研究发现,PNP 配体的苯环邻位取代基为甲基、乙基、异丙基时,1-己烯的选择性升高,1-辛烯的选择性降低,说明苯环邻位取代基的空间位阻对乙烯选择性三聚/四聚的影响较大。当邻位取代基的位阻较小时,有利于乙烯分子的插入,促进链的增长,从而提高对 1-辛烯的选择性。同理,当取代基从邻位变到间位或对位时,对 1-辛烯的选择性也有所提高,同时,空间位阻的增大会抑制副产物如甲基或亚甲基环己烷的生成。

PNP 配体中 N 的取代基对乙烯齐聚的活性和选择性也具有重要作用^[25],改变 N 取代基可以提高乙烯齐聚的活性和选择性,其中,N 取代基的空间体积是影响反应选择性的主要参数。Blann 等^[26]合成了多

种配体骨架 N 原子上不同取代烷基的双膦胺(PNP)配体,与金属铬络合催化乙烯三聚/四聚.发现烷基取代基体积较大时具有较好的催化活性,取代基含有杂原子基团时催化乙烯四聚反应具有较高的催化活性.此外,探究了 N 取代基的碱性和空间体积对乙烯四聚活性和选择性的影响,发现后者影响较大.Kuhlmann 等^[18]合成了配体骨架 N 原子上取代不同环烷基的双苯基膦胺(PNP)配体,发现随着 N 取代基 C 环原子数目在一定范围内的增加,使 1-辛烯和 1-己烯的总选择性显著提高,催化活性也随着 C 原子数目的增加而增大;通过 N 取代的 Ar 组分上的 2 位取代能实现对总选择性的进一步优化,同时,增加这些取代基的位阻,可以抑制副产物甲基和亚甲基环戊烷的生成.此外,改变 PNP 的桥连基团也可以大大提高对 1-辛烯的选择性^[27],因此,对 PNP 配体桥连基团的设计是合成高选择性乙烯齐聚催化体系的另一条途径.

总之,改变配体基本骨架上的取代基的性质、位置和数目,能够改变 Cr 系催化剂的反应性能,使之按照三聚或四聚反应途径进行.因此,理解配体的作用是研究乙烯四聚反应机理的关键.

1.3 助催化剂的作用

助催化剂在乙烯三聚/四聚中是必要的.除了去除催化体系中的杂质(主要是氧气和水)外,助催化剂作为还原剂用来还原 Cr^{n+2} 以及用来与乙酰丙酮铬中的氧进行配位,将铬的活性位活化,从而发生乙烯四聚反应.用于乙烯齐聚的助催化剂主要包括烷基铝类和铝氧烷类.

姜涛等^[28-29]系统研究了烷基铝及铝氧烷类助催化剂对乙烯四聚催化体系性能的影响,发现 MMAO、MAO、EAO 和 i-BAO 等铝氧烷类助催化剂与 Cr(III)/PNP 结合可有效地催化乙烯四聚生成 1-辛烯,其中 MMAO 催化乙烯四聚效果最好,用脱除 TMA 的 MAO(即 DMAO)作助催化剂,可以明显提高乙烯四聚催化体系的活性和 1-辛烯的选择性,这说明 TMA 等普通烷基铝不是该体系的有效助催化剂.此外,通过使用 i-BAO 和 EAO 作助催化剂可以减少副产物亚甲基环戊烷的生成.

Shaikh 等^[30]合成了 3 种新型的 PN 配体,通过实验表明,加入助催化剂 MAO 或 DMAO 都能提高乙烯三聚/四聚的活性,但是相比于 MAO 而言,加入 DMAO 能大大提高乙烯三聚/四聚的整体选择性,但是催化活性有所降低.Rucklidge 等^[9]合成了多种 $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PNP})]$ 化合物作催化剂,用烷基铝活化后

进行乙烯四聚,这个过程不需要 MAO 的参与.实验发现,金属铬阳离子需要与一个极弱的阴离子(如 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$) 相互作用,与双膦胺配体和烷基铝形成催化体系,能够催化乙烯四聚反应.

McGuinness 等^[31]探究了 10 种助催化剂代替 MAO 催化乙烯齐聚,结果表明各种助催化剂稳定性和阴离子配位能力的作用对催化活性和选择性有显著影响,可以与金属阳离子配位的弱阴离子的加入能大大提高乙烯三聚/四聚的总体选择性,通过改进助催化剂能控制 1-辛烯的选择性.此外,发现使用 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ 和三乙基铝一起代替 MAO 作助催化剂时,选择性与用 MAO 作助催化剂相类似,但该催化体系的寿命很短,这是由于硼酸盐阴离子与过量的三乙基铝之间快速的交换反应导致阴离子快速降解.

2 乙烯四聚反应机理

常用的乙烯齐聚催化剂,如茂金属、铬系、锆系、镍系、铁系等催化剂催化乙烯齐聚经历插入/ β -氢消除机理,得到的是宽分布(Schulz-Flory 分布)的烯烃混合物.1977 年,Manyik 等^[32]研究了均相铬催化剂体系,采用 2-乙基己酸铬和部分水解的三异丁基铝成功地使乙烯选择性三聚合成了 1-己烯.1989 年,Briggs^[33]通过引入供电子配体发展了催化剂体系 $(\text{Cr}(\text{2-EH})_3/\text{供电子配体}/\text{TIBA})$,1-己烯的选择性达到了 74%,并提出了单金属环机理.该机理的提出为乙烯高选择性三聚催化体系研究提供了重要的理论依据^[34].

随着乙烯高选择性三聚制 1-己烯机理的成熟,以铬为中心金属的乙烯四聚机理的研究引起了广大学者的关注.Overett 等^[12]通过氙标记技术研究了乙烯四聚合成 1-辛烯的反应机理,他们认为乙烯四聚也是通过成环机理来进行反应的.首先按照乙烯三聚的成环机理形成金属七元环中间体,之后存在两种可能:第一种可能是金属七元环直接发生 β -氢转移和消除形成 1-己烯;第二种可能是在金属七元环中间体上再插入一个乙烯分子形成金属九元环,金属九元环发生 β -氢转移和消除形成 1-辛烯.此外,还提出了金属九元环生成 1-辛烯时可能存在的另一种反应历程,即金属七元环中间体上的 β -氢转移到同等位置的乙烯上生成一个金属杂乙烯己烯结构,然后发生还原消除反应生成 1-辛烯.副产物甲基环戊烷、亚甲基环戊烷摩尔比是 1:1,它们的形成与 1-己烯的

生成和乙烯的进一步插入存在着竞争. 首先 β -氢转移到金属活性中心上, 形成 Cr-杂环戊甲基氢化物. 此后, 有两种反应途径: 一是 Cr-环戊甲基氢化物经历两方面的相同速率反应竞争, 还原消除形成甲基环戊烷与 β -氢消除形成亚甲基环戊烷; 二是不同条件下摩尔数相同的甲基环戊烷与亚甲基环戊烷由歧化反应生成.

结合多个文献对单金属核乙烯三聚/四聚反应机理路线的概括图如图 2 所示. 在图 2 中: 右侧部分是 Briggs 提出的乙烯三聚遵循的金属环机理; 圆环部分即 Overett 等提出的乙烯四聚金属环机理; 最下面部分是主要副产物甲基环戊烷、亚甲基环戊烷的产生过程.

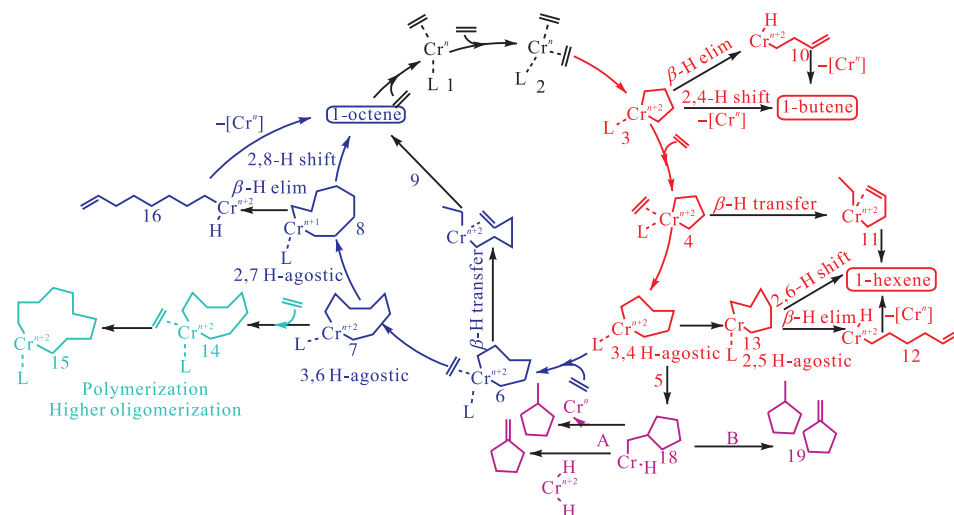


图 2 乙烯选择性三聚/四聚的单金属环反应路径

Fig. 2 Summarized mononuclear mechanism of selective tri- and tetramerization of ethylene

但 Peitz 等^[5]认为: 如果按照 Overett 等提出的反应机理, 产物的选择性是由还原/消除的反应速率与环进一步扩大的反应速率之比决定的, 如果七元环能够扩大到九元环, 那么九元环也应该以同样的速率扩张到十一元环, 以此类推, 十一元环也可能扩张到十三元环等, 因此会得到一定的产物分布. 基于以上分析, 受乙炔四聚制备环辛四烯的双环反应机理的启发, Peitz 等提出了双金属核心的机理来解释 1-辛烯高选择性形成的原因, 如图 3 所示.

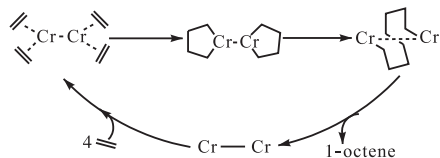


图 3 双金属环乙烯四聚合成 1-辛烯的反应机理

Fig. 3 The binuclear mechanism of selective ethylene tetramerization

根据他们的假设, 具有两个低价态的铬中心互不相连可以独立地形成两个五元金属环 (Peitz 没有给出两个铬中心是以什么形式互相作用的), 还原消除后得到 1-辛烯. 遗憾的是, 目前并没有直接的实验证据能够证实上述机理, 而且这个机理不能解释 1-己烯的形成.

单金属核心/双金属核心主导的乙烯齐聚反应机理问世后, 由于其缺乏有力的实验证据, 广大学者纷纷进行了试验探讨, 作出了多种假设. 唐思杨^[13]采用密度泛函理论结合能量延展模型研究 $(2-C_5H_4N)_2NR$ 铬系催化体系的乙烯四聚反应机理, 理论模拟结果表明乙烯四聚可能发生在二价铬单金属活性中心上, 并遵循单金属环反应机理, 双金属核心在反应条件下并不能稳定存在. Kim 等^[35]采用手性 PCCP 配体催化乙烯四聚生成 1-辛烯, 通过手性配体/Cr(III) 络合物晶体结构的分析结合密度泛函理论研究了乙烯四聚反应机理, 结果表明该催化体系在反应前是双金属核催化体系, 在反应时, 遵循乙烯分子进一步插入金属杂环庚烷的单金属环反应体系.

Rabeah 等^[11]通过原位 XAS 和 EPR 对乙烯四聚铬活性中心的结构和活化机理进行了系统地研究, 推测的机理如图 4 所示, 结果表明: $Cr(acac)_3/PNP$ 在 MMAO 的作用下, 产生 $(PNP)Cr(II)(CH_3)_2$, 乙烯配位后经过 $Cr(II)/Cr(IV)$ 氧化还原过程完成乙烯四聚反应, 单金属核中间体和双金属核中间体都可能存在.

Shaikh 等^[36]合成了新型的 NP 型配体用于乙烯三聚/四聚反应, 如图 5 所示. 在助催化剂 DMAO 的

作用下, 该催化体系催化乙烯三聚或四聚, 其中 1-辛烯的选择性高达 91%。Shaikh 等认为, 在乙烯四聚催化体系中存在单核铬络合物和双核铬络合物之间的平衡, 如图 5 中的 A、B。其中形成双核的铬络合物 B 是高选择性形成 1-辛烯的主要原因。

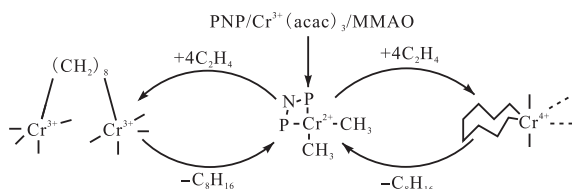


图 4 乙烯四聚可能的反应路径

Fig. 4 Proposed reaction pathway for ethylene tetramerization

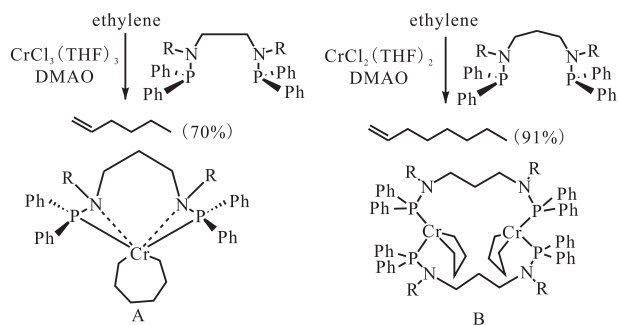


图 5 Shaikh 等合成的配体及其可能的反应机理

Fig. 5 Ligands of Shaikh and the possible mechanism

Cotton 等^[37]总结了影响 Cr—Cr 之间反应的配体结构, 他们认为: 配体 L = ABC 更容易形成双金属核心结构, 而 L = ABCD 则更容易以单核心形式存在 (图 6)。

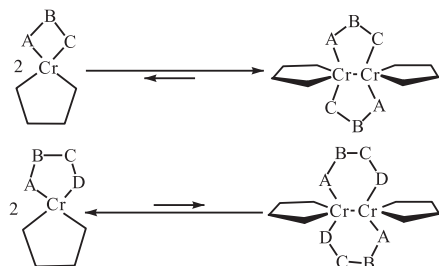


图 6 单金属核中心和双金属核中心之间的变化

Fig. 6 Equilibrium changes between mono- and binuclear chromium complexes

已经报道的用于乙烯四聚的 PNP 配体、双吡啶配体和 NP 配体, 用于乙烯三聚的 PNP 配体符合这种假设, 但 PNNP 配体和 PCCP 配体得到的主要是 1-辛烯, MeO-PNP 配体由于苯环邻位氧会和铬络合而生成三配位结构不符合上述假设, 但 Et-PNP 配体 (苯

环邻位为乙基) 按照这个假设应该为双金属核心结构, 但实际得到的是乙烯三聚产物 1-己烯, 而单乙苯基 PNP 配体则得到几乎等物质的量的 1-己烯和 1-辛烯^[38], 因此, 这个反应机制还有待进一步研究。

Britovsek 等^[39-40]近期采用密度泛函方法计算了乙烯三聚和四聚过程中各种可能中间态的能量, 认为铬的活性物种主要是 Cr(I)/Cr(III), 乙烯四聚能量最低的途径不是一个乙烯分子与金属七元环络合, 而是两个乙烯分子同时与环戊铬络合生成环壬铬环中间体 (图 7), 经脱氢后生成 1-辛烯。这个机理可以解释乙烯齐聚过程以乙烯三聚和四聚为主的事实, 也可以解释环戊基副产物的生成。

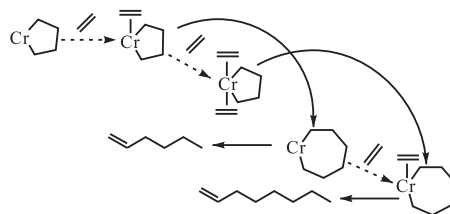


图 7 乙烯三聚/四聚可能的反应机理

Fig. 7 Possible reaction pathway of ethylene tri- and tetramerization

3 结 语

就目前结果来看, 各学者提出的乙烯四聚反应机理相互间存在着矛盾, 由于缺乏有力证据, 单金属环机理和双金属环机理之争还会持续。现有乙烯四聚反应机理研究的方法和检测技术包括氙取代实验、QSAR (二维定量构效关系方法)、密度泛函理论、X 射线吸收光谱、电子顺磁共振等尚不能支持反应机理的完整体现, 在今后的研究中, 需要应用新的实验方法或表征手段, 如: 采用负载方式来抑制双核心的形成而得到单核心催化剂, 或者设计出能准确表征结构的双核催化剂进行乙烯齐聚反应, 或者采用适当的原位技术。通过实验来证实乙烯四聚的真实反应机理, 从而促进高活性、高选择性的催化体系的研究开发, 减少助催化剂 MAO 的使用量或找到低成本的替代品, 促进乙烯四聚制 1-辛烯的工业化应用。

参考文献:

- [1] Xie J, Zhang K, Zhao Q, et al. Large-scale fabrication of linear low density polyethylene/layered double hydroxides composite films with enhanced heat retention, thermal, mechanical, optical and water vapor barrier

- properties[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 243: 62–69.
- [2] Ray S, Rao P V C, Choudary N V. Poly- α -olefin-based synthetic lubricants: A short review on various synthetic routes[J]. *Lubrication Science*, 2012, 24(1): 23–44.
- [3] McGuinness D S. Olefin oligomerization via metallacycles: Dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(3): 2321–2341.
- [4] 许建耘. Sasol 公司在美国的世界首套乙烯四聚装置开工[J]. *石油炼制与化工*, 2014, 45(7): 67.
- [5] Peitz S, Aluri B R, Peulecke N, et al. An alternative mechanistic concept for homogeneous selective ethylene oligomerization of chromium-based catalysts: Binuclear metallacycles as a reason for 1-octene selectivity?[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(26): 7670–7676.
- [6] Agapie T, Labinger J A, Bercaw J E. Mechanistic studies of olefin and alkyne trimerization with chromium catalysts: Deuterium labeling and studies of regiochemistry using a model chromacyclopentane complex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(46): 14281–14295.
- [7] 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.
- [8] Agapie T, Day M W, Henling L M, et al. A chromium-diphosphine system for catalytic ethylene trimerization: Synthetic and structural studies of chromium complexes with a nitrogen-bridged diphosphine ligand with orthomethoxyaryl substituents[J]. *Organometallics*, 2006, 25(11): 2733–2742.
- [9] Rucklidge A J, McGuinness D S, Tooze R P, et al. Ethylene tetramerization with cationic chromium(I) complexes[J]. *Organometallics*, 2007, 26(10): 2782–2787.
- [10] 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.
- [11] Rabeah J, Bauer M, Baumann W, et al. Formation, operation and deactivation of Cr catalysts in ethylene tetramerization directly assessed by operando EPR and XAS[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 3(1): 95–102.
- [12] Overett M J, Blann K, Bollmann A, et al. Mechanistic investigations of the ethylene tetramerisation reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(30): 10723–10730.
- [13] 唐思扬. 乙烯三聚/四聚合成 1-己烯/1-辛烯铬系催化剂的分子设计和机理研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [14] Skobelev I Y, Panchenko V N, Lyakin O Y, et al. In situ EPR monitoring of chromium species formed during Cr-pyrrolyl ethylene trimerization catalyst formation[J]. *Organometallics*, 2010, 29(13): 2943–2950.
- [15] Aluri B R, Peulecke N, Peitz S, et al. Coordination chemistry of new selective ethylene trimerisation ligand $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(\text{R})$ ($\text{R} = \text{iPr}, \text{Et}$) and tests in catalysis[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39(34): 7911–7920.
- [16] 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.
- [17] Jiang T, Zhang S, Jiang X, 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.
- [18] Kuhlmann S, Blann K, Bollmann A, et al. N-substituted diphosphinoamines: Toward rational ligand design for the efficient tetramerization of ethylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 245(2): 279–284.
- [19] Weng Z, Teo S, Hor T S A. Chromium(III) catalysed ethylene tetramerization promoted by bis(phosphino) amines with an N-functionalized pendant[J]. *Dalton Transactions*, 2007(32): 3493–3498.
- [20] Blann K, Bollmann A, Dixon J T, et al. Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands[J]. *Chemical Communications*, 2005(5): 620–621.
- [21] 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.
- [22] Carter A, Cohen S A, Cooley N A, et al. High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands[J]. *Chemical Communications*, 2002(8): 858–859.
- [23] Jiang T, Chen H X, Cao C G, et al. A series of novel

- bisphosphinoamine ligands: Synthesis, characterization and application in ethylene tetramerization[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55 (33): 3750–3754.
- [24] Killian E, Blann K, Bollmann A, et al. The use of bis(diphenylphosphino)amines with N-aryl functionalities in selective ethylene tri- and tetramerisation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 270(1): 214–218.
- [25] Van Leeuwen P W N M, Clément N D, Tschan M J L. New processes for the selective production of 1-octene[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2011, 255(13): 1499–1517.
- [26] 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.
- [27] 姜涛, 陈洪侠, 宁英男, 等. 乙烯四聚高选择性制备 1-辛烯[J]. 科学通报, 2006, 51(4): 391–393.
- [28] Jiang T, Ning Y N, Zhang B J, et al. Preparation of 1-octene by the selective tetramerization of ethylene[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 259(1): 161–165.
- [29] Jiang T, Liu X Y, Ning Y N, et al. Performance of various aluminoxane activators in ethylene tetramerization based on PNP/Cr(III) catalyst system[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(7): 1145–1148.
- [30] Shaikh Y, Gurnham J, Albahily K, et al. Amino-phosphine-based chromium catalysts for selective ethylene tetramerization[J]. Organometallics, 2012, 31(21): 7427–7433.
- [31] McGuinness D S, Rucklidge A J, Tooze R P, et al. Co-catalyst influence in selective oligomerization: Effect on activity, catalyst stability, and 1-hexene/1-octene selectivity in the ethylene trimerization and tetramerization reaction[J]. Organometallics, 2007, 26(10): 2561–2569.
- [32] Manyik R M, Walker W E, Wilson T P. A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization[J]. Journal of Catalysis, 1977, 47(2): 197–209.
- [33] Briggs J R. The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1989(11): 674–675.
- [34] Bryliakov K P, Talsi E P. Frontiers of mechanistic studies of coordination polymerization and oligomerization of α -olefins[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2012, 256(23): 2994–3007.
- [35] Kim S K, Kim T J, Chung J H, et al. Bimetallic ethylene tetramerization catalysts derived from chiral DPPDME ligands: Syntheses, structural characterizations, and catalytic performance of [(DPPDME)CrCl₃]₂ (DPPDME = S, S- and R, R-chiraphos and meso-achiraphos) [J]. Organometallics, 2010, 29(22): 5805–5811.
- [36] Shaikh Y, Albahily K, Sutcliffe M, et al. A highly selective ethylene tetramerization catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(6): 1366–1369.
- [37] Cotton F A, Walter R A. Multiple bonds between metal atoms[M]. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1993.
- [38] Agapie T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2011, 255(7): 861–880.
- [39] Britovsek G J P, McGuinness D S, Wierenga T S, et al. Single- and double-coordination mechanism in ethylene tri- and tetramerization with Cr/PPN catalysts[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(7): 4152–4166.
- [40] Britovsek G J P, McGuinness D S, Tomov A K. Mechanistic study of ethylene tri- and tetramerisation with Cr/PPN catalysts: Effects of additional donors[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(23): 8234–8241.

责任编辑: 周建军