

天津科技大学学报 Journal of Tianjin University of Science & Technology ISSN 1672-6510,CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目:	咪唑基卡宾 - 膦/Ni(II)配合物/一氯二乙基铝催化乙烯选择性二聚
作者:	王玉鹏,张钰,陈延辉,姜涛
DOI:	10.13364/j.issn.1672-6510.20250025
收稿日期:	2025-02-19
网络首发日期:	2025-06-20
引用格式:	王玉鹏,张钰,陈延辉,姜涛.咪唑基卡宾-膦/Ni(II)配合物/一氯二乙基铝
	催化乙烯选择性二聚[J/OL]. 天津科技大学学报.
	https://doi.org/10.13364/i.issn.1672-6510.20250025



www.cnki.net

网络首发:在编辑部工作流程中,稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶 段。录用定稿指内容已经确定,且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期 刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件,可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出 版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出 版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定;学术研究成果具有创新性、科学性和先进性,符合编 辑部对刊文的录用要求,不存在学术不端行为及其他侵权行为;稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、 出版的技术标准,正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。 为确保录用定稿网络首发的严肃性,录用定稿一经发布,不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认:纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约,在《中国 学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版,以单篇或整期出版形式,在印刷 出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出 版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z),所以签约期刊的网络版上网络首 发论文视为正式出版。 2025年

天津科技大学学报 Journal of Tianjin University of Science and Technology

DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250025

咪唑基卡宾--膦/Ni(II)配合物/一氯二乙基铝 催化乙烯选择性二聚

王玉鹏,张 钰,陈延辉,姜 涛 (天津科技大学化工与材料学院,天津 300457)

摘 要:设计合成了一系列咪唑基卡宾--膦双齿配体,并利用核磁共振技术对其结构进行表征。将咪唑基卡宾--膦配体与 NiBr2(DME)(乙二醇二甲醚溴化镍)反应可以生成相应的卡宾--膦/Ni(II)配合物,该类配合物在一氯二乙基铝(DEAC)的作用下表现出较高的催化乙烯二聚的反应活性和 1-丁烯的选择性。基于咪唑基卡宾--膦/Ni(II)配合物/DEAC 催化体系,系统考察咪唑基卡宾--膦配体的氮原子上的取代基、Al 源、反应温度、Al/Ni 物质的量比、反应时间和催化剂浓度等对乙烯二聚反应的影响。实验结果表明,氮原子上的取代基为异丙基时,咪唑基卡宾--膦/Ni(II)配合物/DEAC 所组成的体系催化性能最好,在乙烯压力为 1.0 MPa、Al/Ni 物质的量比为 1000:1、聚合温度为 30 ℃的条件下,乙烯二聚活性达到 2.58×10⁷ g/(mol h),丁烯的选择性为 86.77%(其中 1-丁烯选择性为 75.62%)。最后,利用密度 泛函理论(DFT)对不同的咪唑基卡宾--膦/Ni(II)配合物进行结构模拟,从理论层面解释相应的实验结果。 关键词:乙烯二聚;卡宾配体; 1-丁烯;镍系催化剂

中图分类号: TQ325.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510 (2025)00-0000-00

Ethylene Dimerization Catalyzed by Imidazole Carbene-Phosphine/Ni(II) Complex/Diethylaluminumchloride

WANG Yupeng, ZHANG Yu, CHEN Yanhui, JIANG Tao

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

Abstract: A series of imidazolyl-carbene-phosphine bidentate ligands were designed and synthesized, and their structures

were characterized using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The reaction of these imidazolyl-carbene-phosphine ligands with NiBr₂ (DME) (nickel bromide ethylene glycol dimethyl ether) produced the corresponding carbene-phosphine/Ni(II) complexes. These complexes exhibited high catalytic activity for ethylene dimerization and excellent selectivity for 1-butene in the presence of diethylaluminum chloride (DEAC) as a co-catalyst. Based on the imidazolyl-carbene-phosphine/Ni(II)/DEAC catalytic system, the various effective factorsfor ethylene dimerization, such as the substituents at the nitrogen atom of the imidazolyl-carbene-phosphine ligand, the aluminum source, reaction temperature, Al/Ni molar ratio, reaction time, and catalyst concentration, were systematically investigated. Experimental results demonstrated that the catalytic performance was optimal when the substituent on the nitrogen atom was an isopropyl group. Under the conditions of ethylene pressure at 1.0 MPa, Al/Ni molar ratio of 1000:1, and polymerization temperature at 30 °C, the ethylene dimerization activity reached 2.58×10^7 g/(mol h), with a butene selectivity of 86.77% (of

收稿日期: 2025-02-19; 修回日期: 2025-05-08

基金项目:国家自然科学基金项目(22071178);中国石油科技计划项目(2020B2512)

作者简介: 王玉鹏(1999—), 男, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 陈延辉, 教授, cyh@tust.edu.cn

which 1-butene selectivity was up to 75.62%). Finally, density functional theory (DFT) calculations were employed to simulate the structures of different imidazolyl-carbene-phosphine/Ni(II) complexes, providing a theoretical explanation for the experimental results observed.

Key words: ethylene dimerization; carbene ligands; 1-butene; nickel-based catalysts

丁烯是一种重要的化工原料,可用于生产丁二 烯、仲丁醇、马来酸酐等化工产品[1],也可以被用作 共聚单体生产线性低密度聚乙烯(LLDPE)以及聚烯 烃弹性体(POE)。与单纯的聚乙烯树脂相比,丁烯单 体的插入可以有效地改善产品的抗裂性、拉伸强度、 流变性能、屈服极限等物理特性[2]。传统的丁烯生产 方法包括石脑油裂解、催化裂化等[3],但这类方法存 在生产工艺复杂、成本高以及产物选择性差等问题。 相比之下,催化乙烯低聚,尤其是乙烯二聚生产丁 烯具有产物选择性高、条件温和、生产成本低等技 术优势[4]。催化乙烯二聚的高效催化剂主要包括钛系 和镍系催化体系。相比于钛系催化体系,镍系催化 体系表现出更高的催化剂活性。大量研究表明镍系 催化剂的辅助配体对催化乙烯二聚的反应活性和丁 烯选择性具有决定性的作用^[5]。目前这些配体的研究 主要集中在含磷和含氮的双齿螯合结构,例如各种 双齿[P,P]配体^[6-7]和双亚胺[N,N]配体^[8],它们相应的 镍配合物和烷基铝结合均表现出较好的乙烯二聚性 能。Song 等^[9]报道了含有 2-吡啶基镍的乙烯二聚催 化剂在-40 ℃的条件下丁烯的选择性达到 95.9%, 且 1-丁烯占比 99.7%。Yu 等^[10]合成了 N-(2-取代 -5,6,7-三氢喹啉-8-亚基)芳胺镍化合物,在20℃条 件下,催化乙烯齐聚的活性达 9.5×10⁶ g/(mol h),其 中丁烯占比为 90%。Shao 等[11]发现具有不对称的双 膦胺结构的镍配合物也表现出优良的催化乙烯二聚 性能。近年来,研究发现卡宾配体取代膦配体往往 使催化剂金属活性中心更加稳定,同时表现出更加 优越的催化性能^[12]。例如,Subramaniyan 等^[13]报道 的PC_{NHC}P钳形Pd(或Ni)卡宾配合物能够高效地催化 溴苯与苯胺的 C-N 交叉偶联反应,产率达到 96%。 在乙烯齐聚领域,一些双卡宾吡啶铬配合物也表现 出优异的催化活性,但产物一般呈现 Schulz-Flory 分 布[14-15]。进行文献调研后发现,卡宾配体和膦配体 的结合即卡宾-- 膦双齿配体的研究以及它们在乙烯 齐聚方面的应用却未见报道。与传统的双膦和双氮 螯合配体相比,咪唑卡宾--膦配体具有更强的供电子 特性和结构易修饰特点,可以与金属中心形成稳定 的 C—M 键,易于催化剂性能的调控^[16]。

本文通过调整咪唑氮原子上的取代基,设计合成了一系列具有不同空间效应和电子效应的咪唑基 卡宾--膦双齿配体,并用核磁共振技术对其结构进行 表征。将咪唑基卡宾--膦与 NiBr₂(DME)反应得到相 应的咪唑基卡宾--膦/Ni(II)配合物,并成功构建了一 个镍基催化乙烯二聚反应新体系。同时系统地考察 配体结构、反应温度、助催化剂、Al/Ni 物质的量比、 催化剂浓度以及反应时间对该催化体系活性和产物 选择性的影响,并结合密度泛函理论(DFT)对不同的 咪唑基卡宾-膦/Ni(II)配合物进行结构模拟,从理论 层面解释相应的实验结果。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

二苯基膦氢(质量分数98%)、正丁基锂(2.4 mol/L 正己烷溶液)、硅藻土,百灵威科技有限公司;乙二 醇二甲醚溴化镍(NiBr₂(DME),质量分数98%),上 海瀚鸿科技有限公司;一氯二乙基铝(DEAC,2.0 mol/L 正己烷溶液)、甲基铝氧烷(MAO,1.4 mol/L 甲 苯溶液)、改性甲基铝氧烷(MAO-3A,2.4 mol/L 甲 苯溶液)、倍半乙基铝(EASC,2.0 mol/L 正己烷溶 液):美国 Albemarle 公司;高纯氮气,天津飞林气 体有限公司;聚合级乙烯,天津赛美特特种气体有 限公司。实验所涉及的溶剂(分析纯)均经金属钠回流 或氢化钙回流干燥后使用。乙烯基咪唑盐3参照文 献[17]方法制备。

140 mL 耐压玻璃反应釜, 美国 Lab Grest 公司; 1G1200/750 TS-A 型手套箱, 成都德利斯实业有限公司; 8890 型气相色谱分析仪(色谱参数配置: HP-1 型毛细管柱; 载气流量 30 mL/min; 氢火焰离子化 检测器; 初始 35 ℃下维持 4 min, 以 20 ℃/min 升至 280 ℃ 后恒温 15 min; 进样口与检测器温度分别设 定为 250 ℃和 300 ℃), 安捷伦科技有限公司; AVANCE NEO 400M 型核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司。

1.2 咪唑基卡宾--膦配体的合成

咪唑基卡宾--膦配体 L1-L5 的合成路线如图 1

所示。在氮气气氛下,将二苯基膦氢 1 (2.00 g, 10.74 mmol)溶于 20 mL 正己烷中,在-20 ℃且搅拌的条件下缓慢滴入 5.36 mL 正丁基锂(2.40 mol/L)的正己烷溶液,恢复至室温后,析出浅黄色固体。将正己烷的悬浮液过滤,固体用 5 mL 正己烷洗涤并真空干燥,得到 2.01 g Ph₂P-Li (2,10.46 mmol,收率 97%);称取乙烯基咪唑盐 3 (1.00 g, 4.19 mmol)并悬浮于 20

mL 四氢呋喃中,缓慢滴加 Ph₂P-Li(0.85 g,4.41 mmol) 的四氢呋喃溶液(10 mL),搅拌 8 h 后,抽干溶剂, 用甲苯萃取,硅藻土过滤,抽干滤液,得到咪唑基 卡宾--膦配体 L1 (1.17 g, 3.94 mmol,收率 94%)。按 照同样的方法可以得到配体 L2—L5,收率在 91%~94%之间。

的二氯甲烷溶液,室温搅拌12h,抽干溶剂,加入5

mL 正己烷洗涤固体并干燥后,得到棕色咪唑基卡宾

- 膦镍配合物 Ni1 (0.31 g, 0.60 mmol), 收率为 89%。

按照同样的方法可以得到配合物 Ni2—Ni5, 收



图 1 咪唑基卡宾-- 膦配体 L1-L5 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of imidazolyl-carbene-phosphine ligands L1-L5

1.3 咪唑基卡宾-膦/Ni(11)配合物 Ni1-Ni5 的合成

咪唑基卡宾--膦/Ni(II)配合物的合成路线如图 2 所示。在氮气气氛下,取 NiBr₂(DME)(0.21 g, 0.68 mmol)悬浮于 20 mL 二氯甲烷中,再缓慢滴加等物质 的量的咪唑基卡宾--膦配体 L1 (0.20 g, 0.68 mmol)



图 2 咪唑基卡宾-膦/Ni(11)配合物 Ni1-Ni5 的合成路线



1.4 乙烯二聚反应

将 140 mL 反应釜使用乙烯置换 3 次,在微正压的情况下,开启搅拌,依次加入甲基环己烷 20 mL, Al 试剂、咪唑基卡宾--膦/Ni(II)配合物的甲基环己烷 悬浮液,通入乙烯气体(1.0 MPa),油浴控制反应温 度,进行 30 min 聚合反应。反应结束后,将反应釜 置于冰水浴中降温,缓慢释放乙烯压力至常压,加 入 20 mL 酸化乙醇终止反应。对液相产物取样进行 气相色谱仪分析。催化活性及选择性计算方法如式 (1)、式(2)所示。

$$A = \frac{m}{nt} \tag{1}$$

式中: *A* 为催化剂的催化活性, g/(mol h); *m* 为产物 总质量, g; *n* 为主催化剂中金属的物质的量, mol; *t* 为反应时间, h。

$$S = \frac{m'}{m} \tag{2}$$

式中: S 为 α -烯烃的选择性, %; m'为产物中 α -烯 烃的质量, g_{\circ}

2 结果与讨论

率在 86%~90%之间。

2.1 核磁表征结果

咪唑基卡宾--膦配体核磁表征如下:

配体 L1 (收率 94%): ¹H NMR(400 MHz, 室温, 氘代氯仿): δ 2.80 (t, 2H), 3.98 (s, 3 H), 4.40~4.47 (q, 2H), 7.34~7.37 (m, 6H), 7.41~7.48 (m, 6H); ³¹P NMR(162 MHz, 室温, 氘代氯仿):δ 22.02 (s)。

配体 L2 (收率 92%): ¹H NMR(400 MHz, 室温, 氘代氯仿): δ 1.56 (t, 3H), 2.82 (t, 2H), 4.31~4.37 (q, 2H), 4.45~4.51 (m, 2H), 7.35 (m, 6H), 7.42~7.51 (m, 6H); ³¹ P NMR(162 MHz, 室温, 氘代氯仿):δ 21.89 (s)。

配体 L3 (收率 91%): ¹H NMR(400 MHz, 室温, 氘代氯仿): δ 2.82~2.86 (t, 2H), 4.50~4.56 (q, 2H), 4.80~4.86 (m, 1H), 7.35~7.37 (m, 6H), 7.41~7.51 (m, 6H); ³¹P NMR(162 MHz, 室温, 氘代氯仿):δ 21.81 (s)。

配体 L4 (收率 94%):¹H NMR(400 MHz, 室温,

• 4 •

氘代氯仿): δ 1.35~1.39 (m, 2H), 1.84~1.90 (m, 2H), 2.81~2.84 (t, 3H), 4.25~4.28 (t, 3H), 4.46~4.52 (m, 2H), 7.33~7.37 (m, 6H), 7.44~7.47 (m, 6H); ³¹ P NMR(162 MHz, 室温, 氘代氯仿): δ 22.08(s)。

配体 L5 (收率 93%): ¹H NMR(400 MHz, 室温, 氘代氯仿): δ 2.78 (t, 2H), 4.37~4.43 (q, 2H), 5.55 (s, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.37 (s, 6H), 7.40~7.50 (m, 9H); ³¹P NMR(162 MHz, 室温, 氘代氯仿):δ 21.93(s)。

2.2 催化反应性能评价

鉴于 Ni/Al 体系具有良好催化乙烯二聚反应的 特性,在制备出咪唑基卡宾-膦/Ni(II)配合物后,进 一步研究此类化合物催化乙烯二聚反应的性能。二 聚反应在甲基环己烷(20 mL)中进行,乙烯压力为1.0 MPa,反应温度为 45 ℃,反应时间为 30 min,以 DEAC 为助催化剂 (*n*(Al):*n*(Ni)=500:1),Ni(II) 配合物的用量为 2.4 µmol,实验结果见表 1。由表 1 可知:该系列催化剂均表现出优异的催化乙烯二聚 的活性以及丁烯选择性。咪唑基卡宾-膦/Ni(II)配合 物 Ni1—Ni5 均能选择性地催化乙烯二聚反应,催化 剂活性为 4.30×10⁶~8.23×10⁶ g/(mol h),丁烯的选择 性达到 90%以上,其中 1–丁烯的选择性大于 70%。 作为对比,使用 NiBr₂(DME)代替咪唑基卡宾-膦镍

配合物,催化体系表现出极低的反应活性,这说明 咪唑基卡宾--膦配体在反应中起到了关键作用。从催 化活性数据中不难看出,所有卡宾--膦镍配合物明显 高于报道过的双卡宾镍配合物[18] 〔最优活性为 6.86 ×10⁵ g/(mol h), 丁烯选择性为 77% 〕和吡啶类双胺 [N.N] 镍配合物^[19] (最优活性为 2×10⁵ g/(mol h))。 对比 Ni1-Ni5 的催化乙烯二聚的结果,可以看出咪 唑基卡宾--膦配体中 N 原子的取代基对催化剂的活 性和选择性有明显的影响,这可能与 N 原子上取代 基的空间位阻效应和电子效应有关[20]。它们的催化 剂活性顺序为:Ni3>Ni2>Ni4>Ni1>Ni5。其中N 原子连接异丙基的配合物 Ni3 的催化活性最高,催 化剂活性达到 8.23×10⁶ g/(mol h),其次为 N 原子连 接乙基的配合物 Ni2, 而活性最低的为 N 原子取代 基为苄基的 Ni5。这些活性数据进一步表明咪唑基卡 宾--膦Ni(II)配合物催化活性序列可能是N原子上取 代基的位阻效应和电子效应双重作用的结果。N 原 子上的取代基位阻增大会导致 Ni 活性中心空间位阻 增加,不利于乙烯配位插入^[21],同时 N 原子上取代 基供电子性增强会使 Ni 中心的电子云密度增大,利 于乙烯分子插入时形成稳定的 Ni 烷基中间体^[22]。

它旦	配合物	近树 (1-11-1)	\sim)	选择性/%					
广方 配合物		沿庄/(g·moi n)	$C_4^=$	1-C4=	trans- $C_4^=$	$cis-C_4^=$	$C_6^=$	$1 - C_6^{=}$	$\mathbf{C_8}^=$	$1 - C_8^{=}$	
1	Ni1	4.62×10^{6}	91.92	70.37	11.33	10.22	6.47	3.65	1.10	0.41	
2	Ni2	7.76×10^{6}	93.15	74.27	9.74	9.14	4.26	2.86	2.59	1.01	
3	Ni3	8.23×10 ⁶	90.28	77.84	7.06	5.38	6.58	4.24	3.14	1.37	
4	Ni4	5.76×10^{6}	92.44	76.65	8.61	7.18	4.79	3.11	2.77	1.14	
5	Ni5	4.30×10^{6}	95.25	79.22	9.15	6.88	3.28	2.39	1.47	0.63	
6	NiBr ₂ (DME)	0.02×10^{6}	83.46	47.87	19.68	15.91	15.81	8.04	0.73	0.24	

		表1 不同镍配合物催化乙烯二聚反应结果
Tab.	1	Results of ethylene dimerization catalyzed by different Ni complexes

注: C₄表示丁烯, 1-C₄表示 1-丁烯, trans-C₄表示反-2-丁烯, cis-C₄表示顺-2-丁烯, C₆表示己烯, 1-C₆表示 1-己烯, C₈表示 辛烯, 1-C₈表示 1-辛烯。

为了进一步研究咪唑基卡宾-膦/Ni(II)配合物的 催化活性与N取代基的相关性,进行相关理论计算。 配合物Ni1—Ni5的理论计算使用Gaussian 09程序包 中的M06 L^[23]密度泛函方法,并结合m6-31G*^[24]基 组对配合物 Ni1—Ni5 进行结构优化,使用工具 SambVca 2.1^[25]对配合物 Ni1—Ni5 进行分子结构空 间模拟,并同时计算 Ni 活性中心的包埋体积分数和 Ni 金属活性中心的轨道能量,结果如图 3 所示。



图 3 Ni1—Ni5 配合物的空间构型及对应的包埋体积分数 Fig. 3 Geometric structures and percent buried volumes of Ni1–Ni5 complexes

从图 3 中可知: 配合物 Ni5 (包埋体积分数为 18.6%)具有较大的空间位阻,这可能影响催化体系中 乙烯的插入,降低与金属活性中心的配位能力,导 致催化活性较低^[26]。空间位阻适中的配合物 Ni2 (包 埋体积分数为 15.5%)与 Ni3(包埋体积分数为 16.2%),具有较好的催化活性。进一步研究发现, Ni1-Ni5 配合物的最低未占据分子轨道(LUMO)表 现出 3d(x²-y²)对称性,这表明了配合物轨道能与乙 烯的最高占据分子轨(HOMO)道能级相匹配(图 4), 从而与进入的乙烯分子形成 π 键。配合物 Ni1—Ni5 的轨道能隙见表 2, Ni1-Ni5 的 HOMO 和 LUMO 如图 4 所示。由可表 2 和图 5 可知: Ni3 的 LUMO 能量低于 Ni2, 其对应的能隙(0.07139 eV)也为最低。 因此,与其他4种配合物相比,Ni3更易与乙烯配 位[27],具有较高的乙烯二聚活性,这也与本文的实 验结果一致。



图 4 Ni3 的前线分子轨道和乙烯分子轨道的相互作用 Fig. 4 Interactions between frontier molecular orbitals of the Ni3 complex and molecular orbitals of ethylene

表 2 配合物 Ni1—Ni5 的轨道能隙

Tab. 2	HOMO-LUMO	gaps of Ni1-Ni5	complexes
--------	-----------	-----------------	-----------

配合物	$E_{\rm LUMO}/{\rm eV}$	$E_{\rm HOMO}/{\rm eV}$	$\Delta E/\mathrm{eV}$
Ni1	-0.07668	-0.15008	0.07340
Ni2	-0.07591	-0.14921	0.07330
Ni3	-0.07735	-0.14874	0.07139
Ni4	-0.07922	-0.15101	0.07179
Ni5	-0.07425	-0.15636	0.08211



图 5 Ni1—Ni5 的 HOMO 和 LUMO

Fig. 5 HOMO and LUMO of Ni1–Ni5 complexes

2.3 反应条件优化

选用咪唑基卡宾--膦/Ni(II)配合物 Ni3 为主催化

剂,就助催化剂、Al/Ni物质的量比、聚合温度、反应时间和催化剂浓度对催化乙烯二聚反应的影响程

• 6 •

度进行考察。

2.3.1 助催化剂

在 Ni3 配合物的用量为 2.4 µmol、乙烯压力为 1.0 MPa、反应温度为 45 ℃、反应时间为 30 min 的 条件下,在 20 mL 甲基环己烷中进行乙烯二聚反应,研究不同类型的助催化剂〔*n*(Al):*n*(Ni)=500:1〕对 催化性能的影响,结果见表 3。当助催化剂为 MAO 或 MMAO-3A 时, MMAO-3A 的催化活性是 MAO

的 1.3 倍,这可能是由于 MMAO-3A 在脂肪族溶剂 中具有更好的溶解性^[28],当使用 DEAC 或 EASC 为 助催化剂时,催化活性均高于 MAO 与 MMAO-3A 的催化体系,其中 DEAC 表现出较高的催化活性, 为 8.23×10⁶ g/(mol h),这可能是由于氯原子具有吸 电子效应,可以增强金属中心的亲电性,从而促进 乙烯的配位能力,提高了催化活性^[26]。

表 3 助催化剂对乙烯二聚的影响 Tab. 3 Effects of co-catalysts on ethylene dimerization

助催化剂	江州 // 1-11-1	选择性/ %									
助催化剂	泊性(g·mol h)	$C_4^{=}$	$1 - C_4^{=}$	$trans-C_4^{=}$	$cis-C_4 = C_6^=$	$1 - C_6^{=}$	$C_8^{=}$	$1 - C_8^{=}$			
MAO	3.13×10 ⁶	83.73	66.15	9.47	8.11 11.86	7.34	4.51	1.85			
MMAO-3 A	4.08×10^{6}	86.34	71.66	8.33	6.35 10.89	6.87	2.77	1.16			
DEAC	8.23×10 ⁶	90.28	77.84	7.06	5.38 6.58	4.24	3.14	1.37			
EASC	7.79×10 ⁶	88.63	72.67	7.71	8.25 8.62	5.61	2.75	1.33			

注: C4表示丁烯, 1-C4表示 1-丁烯, trans-C4表示反-2-丁烯, cis-C4表示顺-2-丁烯, C6表示己烯, 1-C6表示 1-己烯, C8表示 辛烯, 1-C8表示 1-辛烯。

2.3.2 反应温度

在 Ni3 配合物的用量为 2.4 μmol、以 DEAC 为 助催化剂 (n(Al): n(Ni)=500:1)、乙烯压力为 1.0 MPa、反应时间为 30 min 的条件下,在 20 mL 甲基 环己烷中进行乙烯二聚反应,研究反应温度对催化 性能的影响,结果见表 4。Ni3 催化活性随温度的变 化呈现一种先上升后降低的趋势,其中在反应温度 为 30 ℃时,催化剂的活性达到峰值,为 1.12×10⁷ g/(mol h),同时丁烯的选择性达到 94.24%;在75 ℃ 时,活性仅有最高活性的一半左右。这可能是因为 在较低的温度下(15 ℃),Ni 活性中心上烷基的 *β*–H 消除反应速率较低(链消除过程),导致整个催化循环 的速率降低;另外,低温有利于 Ni 活性中心上烷基 的链增长过程,导致更多高碳数产物的生成(15℃, 己烯与辛烯的占比为 26.18%)。随着反应温度的升 高,烷基镍活性中心的链消除反应得到增强,使催 化剂的活性增加。过高的反应温度也会导致催化剂 活性中心部分失效,降低催化剂有效活性中心的浓 度,进而导致反应体系活性降低^[29]。此外,反应体 系温度的升高,也会造成乙烯在溶剂中的浓度下降, 这可能也是导致催化剂活性降低的一个原因^[30-31]。

表4 反应温度对乙烯二聚的影响

泪亩/∞℃	夭枕((a mal ⁻¹ h ⁻¹)		选择性/%									
/////////////////////////////////////	冶庄/(g·moi ii)	$C_4^{=}$	$1 - C_4^{=}$	$trans-C_4^{=}$	$cis-C_4$ ⁼	$C_6^{=}$	$1 - C_{6} =$	$C_8^{=}$	$1 - C_8^{=}$			
15	0.77×10^{7}	73.82	53.61	11.17	9.04	24.67	12.88	1.51	0.67			
30	1.12×10 ⁷	94.24	78.43	8.13	7.68	4.61	3.16	1.15	0.59			
45	0.82×10^{7}	90.28	77.84	7.06	5.38	6.58	4.24	3.14	1.37			
60	0.60×10 ⁷	84.63	71.62	7.32	5.69	8.51	4.65	6.86	1.95			
75	0.55×10^{7}	82.57	67.76	11.79	10.37	8.63	5.11	8.80	1.83			

TT - 1		4 /	D.CC.		- C -		4				1	.1.	•	4.
N an	. 6	4 /	ытте	ects (OT 1	reaction	Tem	neram	res o	n ern	viene	aime	rıza	fion
	•	- / -				caction	CC111	permen			,,	willie	1 12/64	

注: 注: C4表示丁烯, 1-C4表示 1-丁烯, trans-C4表示反-2-丁烯, cis-C4表示顺-2-丁烯, C6表示己烯, 1-C6表示 1-己烯, C8 表示辛烯, 1-C8表示 1-辛烯。

2.3.3 Al/Ni 物质的量比

在乙烯二聚过程中,烷基铝助催化剂的用量也 对催化剂性能起着重要的作用^[32]。因此,在 Ni3 配 合物的用量为 2.4 μmol、以 DEAC 为助催化剂、乙烯压力为 1.0 MPa、反应温度为 30 ℃、反应时间为 30 min 的条件下,在 20 mL 甲基环己烷中进行乙烯

天津科技大学学报

二聚反应,研究 Al/Ni 物质的量比对催化性能的影响,结果见表 5。随着助催化剂 DEAC 用量的增加, 催化活性呈现先升高后降低的趋势。在 Al/Ni 物质的 量比为 1000:1 时催化活性达到最高。这是因为当 DEAC 用量较少(300:1)时,其主要起到消除体系内 杂质的作用,而不能完全活化 Ni 金属、形成活性中 心^[33], 而过量的 DEAC 可能会使 Ni 金属中心被过度 还原,导致催化剂失活^[34]。随 A1/Ni 物质的量比的 增加,1–丁烯的选择性先升高后逐渐降低,在 Al/Ni 物质的量比为 1000:1 时,1–丁烯的选择性最高。

表 5 Al/Ni 物质的量比对乙烯二聚的影响

$n(\Lambda 1)$ \cdot $n(Ni)$	注析(/,1 [−]] 1, [−]])	选择性/%									
$n(\mathrm{AI}) \cdot n(\mathrm{INI})$	沿江(g·moi ii)	$C_4^{=}$	$1 - C_4^{=}$	<i>trans</i> - $C_4^{=}$	cis-C ₄ ⁼	$C_6^{=}$	$1 - C_6^{=}$	$C_8^=$	$1 - C_8^{=}$		
300:1	0.62×10^{7}	90.63	66.25	13.29	11.09	7.22	6.17	2.15	1.03		
500:1	1.12×10^{7}	94.24	78.43	8.13	7.68	4.61	3.16	1.15	0.59		
1000:1	1.57×10^{7}	91.58	81.21	5.62	4.75	5.33	4.06	3.09	1.52		
1500:1	1.03×10^{7}	85.64	76.46	6.07	3.11	8.57	6.82	5.79	2.57		
2000:1	0.73×10^{7}	80.17	70.66	4.24	5.27	12.60	7.76	7.23	4.14		

Tab. 5 Effects of Al/Ni molar ratios on ethylene dimerization

注: 注: C4表示丁烯, 1-C4表示 1-丁烯, trans-C4表示反-2-丁烯, cis-C4表示顺-2-丁烯, C6表示己烯, 1-C6表示 1-己烯, C8表示辛烯, 1-C8表示 1-辛烯。

2.3.4 催化剂用量

在以 DEAC 为助催化剂 (*n*(Al):*n*(Ni)=1000: 1)、乙烯压力为 1.0 MPa、反应温度为 30 ℃、反应 时间为 30 min 的条件下,在 20 mL 甲基环己烷中进 行乙烯二聚反应,研究 Ni3 配合物的用量对催化性 能的影响,结果见表 6。随着配合物 Ni3 用量从 0.3 μmol 逐渐增至 4.8 μmol,催化活性呈现先升高后降 低的趋势,在 1.2 μmol 时活性最佳。这可能是由于 过量的催化剂会导致金属活性中心周围的乙烯消耗 过快,造成乙烯浓度降低,使催化活性降低^[35]。另 外,催化剂量过大可能使金属 Ni 中心不能完全被活 化,从而降低催化活性^[36]。

做化刘田昌/1	迁/// (a mal ⁻¹ h ⁻¹)	\swarrow				选择性/%				
催化剂用 里/μmoi	伯比(g·moi n)	$C_4^=$	1-C4=	trans- $C_4^=$	$cis-C_4^{=}$	$C_6^{=}$	$1 - C_6^{=}$	$C_8^=$	$1 - C_8^{=}$	
0.3	0.64×10^{7}	90.63	82.54	5.05	3.04	7.22	6.17	2.15	1.03	
0.6	1.12×10^{7}	93.64	82.72	6.22	4.70	4.61	3.16	1.75	0.88	
1.2	1.86×10^{7}	92.24	81.65	5.07	5.52	5.19	4.33	2.57	1.36	
2.4	1.57×10^{7}	91.58	81.21	5.62	4.75	5.33	4.06	3.09	1.52	
4.8	0.73×10^{7}	80.17	70.67	4.24	5.26	12.60	7.76	7.23	4.14	

表 6 催化剂用量对乙烯二聚的影响 Tab. 6 Effects of catalyst amount on ethylene dimerization

注: 注: C4表示丁烯, 1-C4表示 1-丁烯, trans-C4表示反-2-丁烯, cis-C4表示顺-2-丁烯, C6表示己烯, 1-C6表示 1-己烯, C8 表示辛烯, 1-C8表示 1-辛烯。

2.3.5 反应时间

在 Ni3 配合物的用量为 1.2 µmol、以 DEAC 为助催化剂 (n(Al):n(Ni)=1000:1)、乙烯压力为 1.0 MPa、反应温度为 30 ℃的条件下,在 20 mL 甲基环 己烷中进行乙烯二聚反应,研究反应时间对催化性

能的影响,结果见表 7。在反应时间为 15 min 时, 催化活性达到最佳,这可能是由于配合物 Ni3 在此 期间能够被迅速激活为乙烯二聚活性中心^[37],随着 反应时间的延长,乙烯二聚活性中心逐渐被体系杂 质毒化,造成催化活性下降。

表 7 反应时间对乙烯二聚的影响

ſab.	7	Effects of reaction time on the ethylene dimerization
------	---	---

时间/min	活性/(g·mol ⁻¹ h ⁻¹)	选择性/%									
		$C_4^{=}$	$1 - C_4^{=}$	<i>trans</i> - $C_4^{=}$	cis - $C_4^{=}$	$C_6^{=}$	$1 - C_6^{=}$	$C_8^{=}$	$1 - C_8^{=}$		
15	2.58×10^{7}	86.77	75.62	4.38	6.77	8.69	6.69	4.54	1.98		
30	1.86×10^{7}	92.24	81.65	5.07	5.52	5.19	4.33	2.57	1.36		
45	1.00×10^{7}	91.06	82.57	3.68	4.81	5.82	4.33	3.12	1.44		

٠	8	٠
---	---	---

60	0.61×10^{7}	92.36	83.16	5.92	3.28	4.95	3.87	2.69	1.26	
75	0.37×10^{7}	92.84	80.89	5.69	6.26	4.25	2.86	2.91	1.22	

注: 注: C4表示丁烯, 1-C4表示 1-丁烯, trans-C4表示反-2-丁烯, cis-C4表示顺-2-丁烯, C6表示己烯, 1-C6表示 1-己烯, C8 表示辛烯, 1-C8表示 1-辛烯。

3 结 论

本研究合成一系列新型咪唑基卡宾--膦配体及 其 Ni(II)配合物,通过核磁共振技术对配体进行表 征,利用分子模拟和理论计算手段对咪唑基卡宾--膦 Ni(II)配合物进行结构分析,进一步研究咪唑基卡宾 - 膦/Ni(II)配合物催化乙烯二聚反应特性及其影响因 素,建立一基于镍系的乙烯二聚反应催化新体系。 在 DEAC 存在下, 咪唑基卡宾–膦/Ni(II)配合物均表 现出良好的催化乙烯二聚反应特性,产物主要为二 聚体。同时发现咪唑 N 原子上的取代基对催化剂的 性能有着显著的影响,当咪唑上 N 原子上的取代基 为异丙基时(配合物 Ni3),催化体系性能最好。进一 步优化反应条件得出,当助催化剂使用 DEAC、反 应温度 30 ℃、Al/Ni 物质的量比为 1000: 1、催化 剂用量 1.2 μmol、反应时间 15 min 时,催化剂活性 最高可达 2.58×107 g/(mol h), 丁烯选择性为 86.77%(1-丁烯选择性为 75.62%)。

参考文献:

- [1] WANG J, ZHANG N, LI C Q, et al. Nickel complexes based on hyperbranched salicylaldimine ligands: synthesis, characterization, and catalytic properties for ethylene oligomerization[J]. Journal of organometallic chemistry, 2016, 822: 104-111.
- [2] SOSHNIKOV I E, BRYLIAKOV K P, ANTONOV A A, et al. Ethylene polymerization of nickel catalysts with α-diimine ligands: factors controlling the structure of active species and polymer properties[J]. Dalton transactions, 2019, 48(23): 7974-7984.
- [3] 崔锡红,曾群英,李吉辉,等. 混合碳四中丁烯-1 的分离技 术及综合利用[J]. 精细石油化工进展,2010,11(1):33-37.
- [4] 郭峰,李传峰,刘经伟,等. 线性 α-烯烃的生产工艺和技术 进展[J]. 现代化工,2010,30(S2):92-96.
- [5] GAO R, SUN W H, REDSHAW C. Nickel complex pre-catalysts in ethylene polymerization: new approaches to elastomeric materials[J]. Catalysis science & technology, 2013, 3(5): 1172-1179.

- [6] LHERMET R, MOSER E, JEANNEAU E, et al. Outer-sphere reactivity shift of secondary phosphine oxide-based nickel complexes: from ethylene hydrophosphinylation to oligomerization[J]. Chemistry-a European journal, 2017, 23(31): 7433-7437.
- [7] ALURI B R, PEULECKE N, PEITZ S, et al. Coordination chemistry of new selective ethylene trimerisation ligand Ph₂PN(ⁱPr)P(Ph)NH(R)(R= ⁱPr, Et) and tests in catalysis[J]. Dalton transactions, 2010, 39(34): 7911-7920.
- [8] CHEN H P, LIU Y H, PENG S M, et al. New bulky phosphino-pyridine ligands : palladium and nickel complexes for the catalytic polymerization and oligomerization of ethylene[J]. Organometallics, 2003, 22(24): 4893-4899.
- [9] SONG K M, GAO H Y, LIU F S, et al. Syntheses, structures, and catalytic ethylene oligomerization behaviors of bis (phosphanyl) aminenickel (II) complexes containing N - functionalized pendant groups[J]. European journal of inorganic chemistry ,2009, 2009(20):3016–3024.
- [10] YU J G, HU X Q, ZENG Y N, et al. Synthesis, characterisation and ethylene oligomerization behaviour of N-(2-substituted-5, 6, 7-trihydroquinolin-8-ylidene) arylaminonickel dichlorides[J]. New journal of chemistry, 2011, 35(1): 178-183.
- [11] SHAO H J, ZHANG Y, YANG X D, et al. High activity ethylene oligomerization using asymmetric alkyl P-substituted bis (phosphanyl) amine Ni (II) complexes[J]. Applied organometallic chemistry, 2024, 38(12): e7689.
- [12] 杨亮茹,郭梦丽,袁金伟,等. 钳形氮杂环卡宾金属络合物 的研究进展[J]. 有机化学,2023,43(6):2002-2025.
- [13] SUBRAMANIYAN V, DUTTA B, GOVINDARAJ A, et al. Facile synthesis of Pd (II) and Ni (II) pincer carbene complexes by the double C-H bond activation of a new hexahydropyrimidine-based bis (phosphine): catalysis of C-N couplings[J]. Dalton transactions, 2019, 48(21): 7203-7210.
- [14] MCGUINNESS D S, GIBSON V C, WASS D F, et al. Bis (carbene) pyridine complexes of Cr (III): exceptionally active catalysts for the oligomerization of ethylene[J]. Journal of the American chemical society, 2003, 125(42):

12716-12717.

- [15] MCGUINNESS D S, GIBSON V C, STEED J W. Bis (carbene) pyridine complexes of the early to middle transition metals: survey of ethylene oligomerization and polymerization capability[J]. Organometallics, 2004, 23(26): 6288-6292.
- [16] HAHN F E, JAHNKE M C. Heterocyclic carbenes: synthesis and coordination chemistry[J]. Angewandte chemie international edition, 2008, 47(17): 3122-3172.
- [17] MÜHLEN C, LINDE J, RAKERS L, et al. Synthesis of iron (0) complexes bearing protic NHC ligands: synthesis and catalytic activity[J]. Organometallics, 2019, 38(12): 2417-2421.
- [18] MCGUINNESS D S, MUELLER W, WASSERSCHEID P, et al. Nickel (II) heterocyclic carbene complexes as catalysts for olefin dimerization in an imidazolium chloroaluminate ionic liquid[J]. Organometallics, 2002, 21(1): 175-181.
- [19] CHANDRAN D, BYEON S J, SUH H, et al. Effect of ion-pair strength on ethylene oligomerization by divalent nickel complexes[J]. Catalysis letters, 2013, 143: 717-722.
- [20] TABLA L O D L, MATAS I, PALMA P, et al. Nickel and palladium complexes with new phosphinito-imine ligands and their application as ethylene oligomerization catalysts[J]. Organometallics , 2012, 31(3), 1006-1016.
- [21] 张民,肖田鹏飞,孙文华. 镍配合物催化乙烯低聚/聚合的 研究进展[J]. 高分子学报,2009(7):600-612.
- [22] FAN H N, ZHANG Y, ALAM F, et al. Highly efficient PCCP/Cr (III) ethylene tetramerization catalyst designed using artificial neural network approach[J]. Journal of catalysis, 2024, 429: 115237.
- [23] ZHAO Y, TRUHLAR D G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions[J]. The journal of chemical physics, 2006, 125(19) :194101.
- [24] MARTIN J, BAKER J, PULAY P. Comments on the molecular geometry of ferrocene: the dangers of using quantum chemistry programs as black boxes[J]. Journal of computational chemistry, 2009, 30(6): 881-883.
- [25] FALIVENE L, CAO Z, PETTA A, et al. Towards the online computer-aided design of catalytic pockets[J]. Nature chemistry, 2019, 11(10): 872-879.
- [26] DE OLIVEIRA L L, CAMPEDELLI R R, KUHN M C A, et al. Highly selective nickel catalysts for ethylene oligomerization based on tridentate pyrazolyl ligands[J].

Journal of molecular catalysis A: chemical, 2008, 288(1/2): 58-62.

- [27] ZHANG L, WEI W, ALAM F, et al. Efficient chromium-based catalysts for ethylene tri-/tetramerization switched by silicon-bridged/N, P-based ancillary ligands: a structural, catalytic and DFT study[J]. Catalysis science & technology, 2017, 7(21): 5011-5018.
- [28] 徐艳焦,楼琳瑾,樊茁钦,等. 甲基铝氧烷的改性技术研究 进展[J]. 化工学报,2025,76(2):454-465.
- [29] BOGZA M, OESER T, BLÜMEL J. Synthesis, structure, immobilization and solid-state NMR of new dppp- and tripod-type chelate linkers[J]. Journal of organometallic chemistry, 2005, 690(14): 3383-3389.
- [30] PRITCHARD B P, ALTARAWY D, DIDIER B, et al. New basis set exchange: an open, up-to-date resource for the molecular sciences community[J]. Journal of chemical information and modeling, 2019, 59(11): 4814-4820.
- [31] 范璐,张宝吉,陈一斋. 乙烯催化二聚合成 1-丁烯及其催化剂的研制[J]. 现代化工,1995(4):27-29.
- [32] HUANG Y W, ZHANG L, WEI W, et al. Nickel-based ethylene oligomerization catalysts supported by PNSiP ligands[J]. Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements, 2018, 193(6): 363-368.
- [33] NGCOBO M, OJWACH S O. Nickel (II) complexes chelated by N^N (benzimidazolylmethyl) amine ligands: synthesis and catalytic behavior in tandem ethylene oligomerization and Friedel-Crafts alkylation reactions[J]. Inorganica chimica acta, 2017, 467: 400-404.
- [34] WANG L Y, SUN W H, HAN L Q, et al. Late transition metal complexes bearing 2, 9-bis (imino)-1, 10-phenanthrolinyl ligands: synthesis, characterization and their ethylene activity[J]. Journal of organometallic chemistry, 2002, 658(1/2): 62-70.
- [35] DO L H, LABINGER J A, BERCAW J E. Spectral studies of a Cr (PNP)–MAO system for selective ethylene trimerization catalysis: searching for the active species[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(11): 2582-2585.
- [36] ALAM F, ZHANG L, WEI W, et al. Catalytic systems based on chromium (III) silylated-diphosphinoamines for selective ethylene tri-/tetramerization[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(11): 10836-10845.
- [37] SANSORES-PAREDES M L G, LUTZ M, MORET M E. Carbene transfer reactivity from a nickelacyclobutane[J]. Chemical communications, 2024, 60(85): 12397-12400.