



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20250025

网络首发日期: 2025-06-20; 网络首发地址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20250619.1626.011>

咪唑基卡宾-膦/ $\text{Ni}(\text{II})$ 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 $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ (乙二醇二甲醚溴化镍) 反应可以生成相应的卡宾-膦/ $\text{Ni}(\text{II})$ 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较高的 1-丁烯选择性。基于咪唑基卡宾-膦/ $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物/DEAC 催化体系, 系统考察咪唑基卡宾-膦配体中氮原子上的取代基、Al 源、反应温度、Al/Ni 物质的量比、反应时间以及催化剂浓度等对乙烯二聚反应的影响。实验结果表明, 当氮原子上的取代基为异丙基时, 咪唑基卡宾-膦/ $\text{Ni}(\text{II})$ 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 1 000 : 1、聚合温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 乙烯二聚活性达到 $2.58 \times 10^7 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$, 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/ $\text{Ni}(\text{II})$ 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(2026)03-0055-09

Ethylene Dimerization Catalyzed by Imidazole Carbene-Phosphine/ $\text{Ni}(\text{II})$ Complex/Diethylaluminum Chloride

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 in the current study. The reaction of these imidazolyl-carbene-phosphine ligands with $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ (nickel bromide ethylene glycol dimethyl ether) produced the corresponding carbene-phosphine/ $\text{Ni}(\text{II})$ 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/ $\text{Ni}(\text{II})$ /DEAC catalytic system, the various effective factors for 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 1 000 : 1, and polymerization temperature at 30 $^{\circ}\text{C}$, the ethylene dimerization activity reached $2.58 \times 10^7 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$, with a butene selectivity of 86.77% (of 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/ $\text{Ni}(\text{II})$ complexes, thus providing a theoretical explanation for the experimental results observed.

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

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

引文格式:

王玉鹏,张钰,陈延辉,等.咪唑基卡宾-膦/ $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物/一氯二乙基铝催化乙烯选择性二聚[J].天津科技大学学报,2026,41(3):55-63.

WANG Y P, ZHANG Y, CHEN Y H, et al. Ethylene dimerization catalyzed by imidazole carbene-phosphine/ $\text{Ni}(\text{II})$ complex/diethylaluminum chloride[J]. Journal of Tianjin university of science and technology, 2026, 41(3): 55-63.

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)。与纯聚乙烯树脂相比,丁烯单体的插入可以有效改善产品的抗裂性、拉伸强度、流变性能、屈服极限等力学性能^[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诸多问题。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、生产成本低等多种技术优势^[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活性和丁烯选择性具有决定性作用^[5]。目前,对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],由它们制得的相应镍配合物和烷基铝结合后,均表现出较好的乙烯二聚性能。Song等^[9]制备了含有2-吡啶基镍的乙烯二聚催化剂,在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,该催化剂的丁烯选择性达到95.9%,且1-丁烯占比为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 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,其催化乙烯齐聚的活性达 $9.5 \times 10^6\text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$,产物中丁烯占比为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。近些年来,研究发现卡宾配体取代膦配体往往会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 $\text{PC}_{\text{NHC}}\text{P}$ 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能力和结构易修饰的特点,可以

与金属中心形成稳定的C—M键,从而有利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,并利用核磁共振技术对其结构进行表征。将咪唑基卡宾-膦与 $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ 反应得到相应的咪唑基卡宾-膦配体/ $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物,并成功构建了一个镍基催化乙烯二聚的新体系。同时系统考察配体结构、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/ $\text{Ni}(\text{II})$ 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 $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$,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(MMAO-3A, 2.4 mol/L 正庚烷溶液)、倍半乙基氯化铝(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(化合物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 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下维持4 min,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后恒温15 min;进样口与检测器温度分别设定为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$),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 2.00 g 二苯基膦氢(化合物 1, 10.74 mmol)溶于 20 mL 正己烷中, 在 -20°C 且搅拌的条件下缓慢滴加 5.36 mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.40 mol/L), 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 $\text{Ph}_2\text{P-Li}$ (化合物 2, 10.46 mmol, 收率 97%); 称取 1.00 g 乙烯基咪唑盐(化合物 3, 4.19 mmol)并悬浮于 20 mL 四氢呋喃中, 缓慢滴加 $\text{Ph}_2\text{P-Li}$ (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制得配体 L2—L5, 收率在 91% ~ 94% 之间。

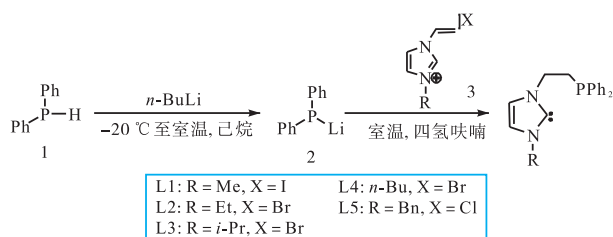


图 1 咪唑基卡宾-膦配体 L1—L5 的合成路线

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

1.3 咪唑基卡宾-膦/Ni(II)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 0.21 g $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ (0.68 mmol) 并悬浮于 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) 的二氯甲烷溶液, 室温搅拌 12 h, 抽干溶剂, 加入 5 mL 正己烷洗涤固体并进行干燥, 得到 0.31 g 棕色咪唑基卡宾-膦镍配合物 Ni1 (0.60 mmol), 收率为 88%。按照同样的方法可以得到配合物 Ni2—Ni5, 收率在 86% ~ 90% 之间。

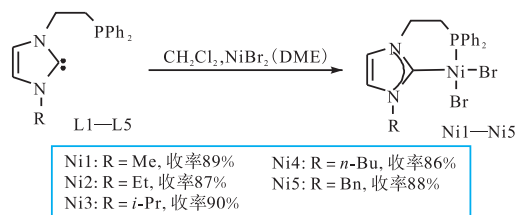


图 2 咪唑基卡宾-膦/Ni(II)配合物 Ni1—Ni5 的合成路线

Fig. 2 Synthetic route to imidazolyl-carbene-phosphine/Ni(II) complexes Ni1—Ni5

1.4 乙烯二聚反应

使用乙烯将 140 mL 反应釜置换 3 次, 在微正压的条件下开启搅拌, 依次加入甲基环己烷 20 mL、Al 试剂和咪唑基卡宾-膦/Ni(II)配合物的甲基环己烷悬浮液, 通入乙烯气体(1.0 MPa), 用油浴控制反应温度, 进行 30 min 的聚合反应。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分析。催化活性及产物选择性的计算方法如式(1)、式(2)所示。

$$A = \frac{m}{nt} \quad (1)$$

式中: A 为催化剂的催化活性, $\text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$; 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 。

$$S = \frac{m'}{m} \quad (2)$$

式中: S 为 α -烯烃的选择性, %; m' 为产物中 α -烯烃的质量, g 。

2 结果与讨论

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, 3H), 4.40 ~ 4.47 (q, 2H), 7.34 ~ 7.37 (m, 6H), 7.41 ~ 7.48 (m, 6H); ^{31}P 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); ^{31}P 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, 氘代氯仿): δ 1.35 ~ 1.39 (m, 2H), 1.84 ~ 1.90 (m, 2H), 2.81 ~ 2.84 (t, 2H), 4.25 ~ 4.28 (t, 2H), 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 体系对乙烯二聚反应具有良好的催化性能,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和丁烯选择性。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-膦镍配合物的活性明显高于文献报道的双卡宾镍配合物的活性^[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]镍配合物的活性^[19]〔最优活性为 2 × 10⁵ g/(mol·h)〕。对比 Ni1—Ni5 催化乙烯二聚的结果,可以看出咪唑基卡宾-膦配体中 N 原子上的取代基对催化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)配合物的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时,会导致 Ni 活性中心空间位阻增加,不利于乙烯的配位插入^[21],同时 N 原子上取代基的供电子性增强会使 Ni 中心的电子云密度增大,有利于乙烯分子插入时形成稳定的 Ni-烷基中间体^[22]。

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

序号	配合物	活性/ [g/(mol·h)]	选择性/%							
			C ₄ [°]	1-C ₄ [°]	trans-C ₄ [°]	cis-C ₄ [°]	C ₆ [°]	1-C ₆ [°]	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

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,本文进行相关理论计算。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,并同时计算了 Ni 活性中心的包埋体积分数和 Ni 活性中心的轨道能量,结果如图 3 所示。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,这表明了配合物的轨道能与乙烯的最高占据分子轨道(HOMO)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 5 所示。由表 2 和图 5 可知: Ni3 的 LUMO 能量低于 Ni2,其对应的能隙(0.071 39 eV)也为最低。因此,与其他 4 种配合物相比, Ni3 更易与乙烯发生配位^[27],因此具有较高

的乙烯二聚活性, 这与本文的实验结果一致。

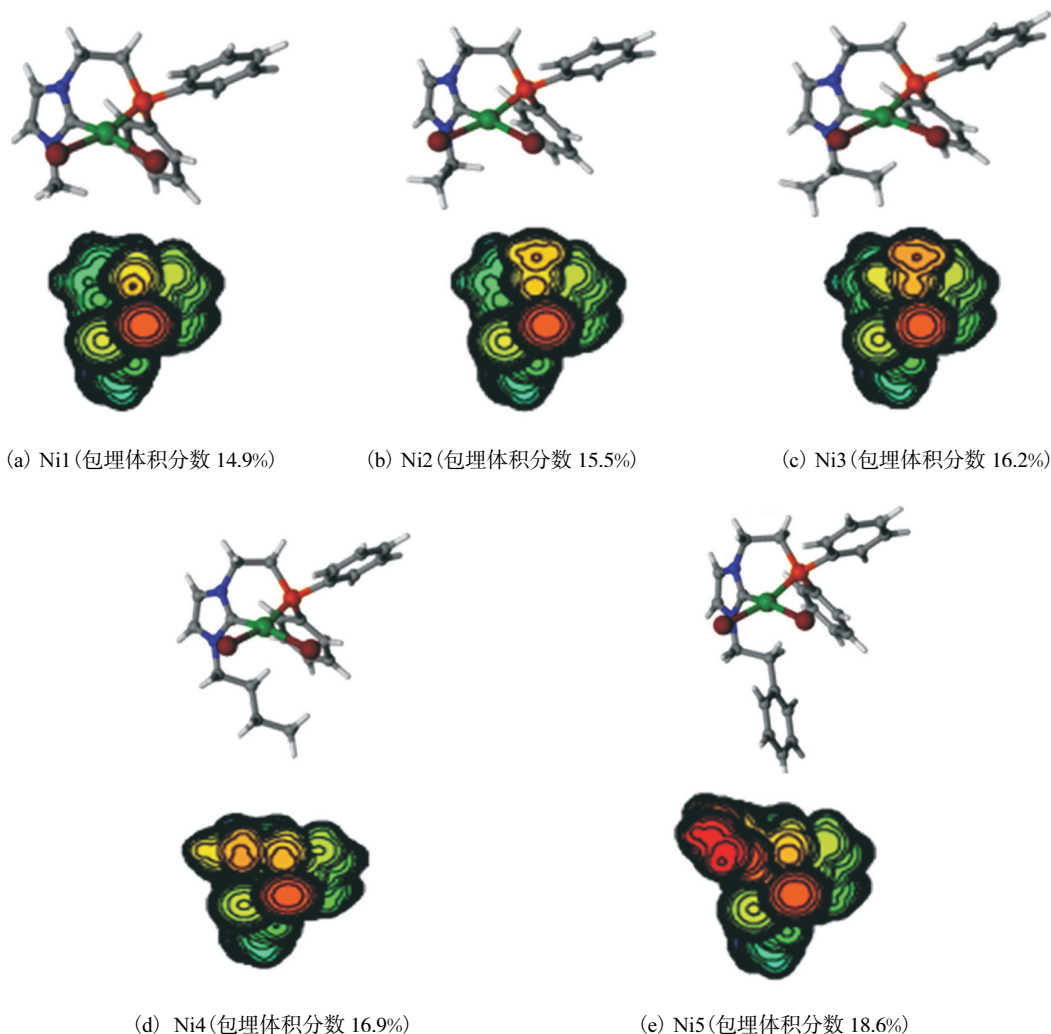


图 3 Ni1—Ni5 配合物的空间构型及对应的包埋体积分数

Fig. 3 Geometric structures and percent buried volumes of Ni1–Ni5 complexes

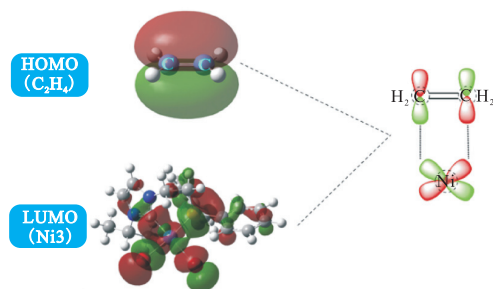


图 4 Ni3 的前线分子轨道和乙烯分子轨道的相互作用

Fig. 4 Interactions between frontier molecular orbitals of Ni3 complex and molecular orbitals of ethylene

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, 考察助催化剂、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。

表 2 配合物 Ni1—Ni5 的轨道能隙

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

配合物	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
Ni1	-0.076 68	-0.150 08	0.073 40
Ni2	-0.075 91	-0.149 21	0.073 30
Ni3	-0.077 35	-0.148 74	0.071 39
Ni4	-0.079 22	-0.151 01	0.071 79
Ni5	-0.074 25	-0.156 36	0.082 11

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 $^{\circ}\text{C}$ 、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 [$n(\text{Al}) : n(\text{Ni}) = 500 : 1$] 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 催化体系的活性,其中 DEAC 表现出较

高的催化活性,为 $8.23 \times 10^6 \text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$,这可能与氯原子的吸电子效应有关,该效应可以增强金属中心的亲电性,促进乙烯的配位,提高催化活性^[26]。

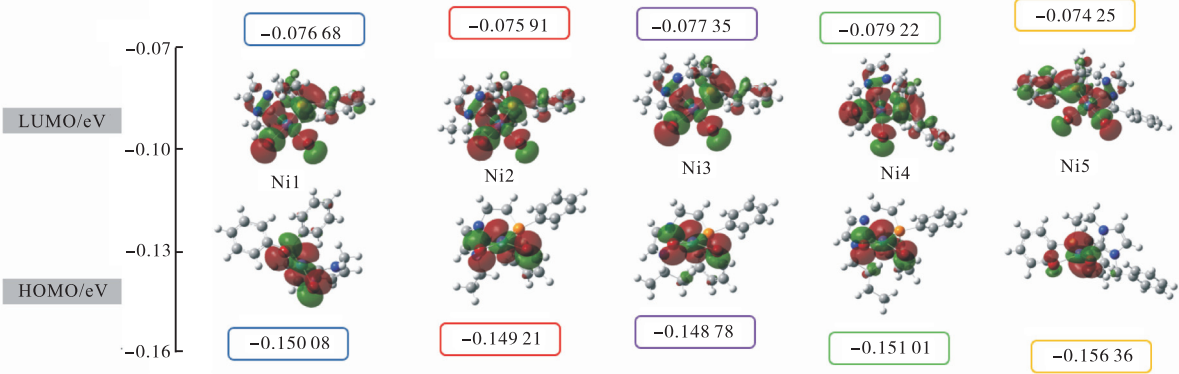


图 5 Ni1—Ni5 的 HOMO 和 LUMO
Fig. 5 HOMO and LUMO of Ni1—Ni5 complexes

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	活性/ $[\text{g}/(\text{mol}\cdot\text{h})]$	选择性/%							
		$\text{C}_4^=$	$1\text{-C}_4^=$	$\text{trans-C}_4^=$	$\text{cis-C}_4^=$	$\text{C}_6^=$	$1\text{-C}_6^=$	$\text{C}_8^=$	$1\text{-C}_8^=$
MAO	3.13×10^6	83.73	66.15	9.47	8.11	11.86	7.34	4.51	1.85
MMAO-3A	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: $\text{C}_4^=$ 表示丁烯, $1\text{-C}_4^=$ 表示 1-丁烯, $\text{trans-C}_4^=$ 表示反-2-丁烯, $\text{cis-C}_4^=$ 表示顺-2-丁烯, $\text{C}_6^=$ 表示己烯, $1\text{-C}_6^=$ 表示 1-己烯, $\text{C}_8^=$ 表示辛烯, $1\text{-C}_8^=$ 表示 1-辛烯。

2.3.2 反应温度

在 Ni3 配合物的用量为 $2.4 \mu\text{mol}$ 、以 DEAC 为助催化剂 $[n(\text{Al}):n(\text{Ni}) = 500:1]$ 、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 的催化活性随反应温度的升高呈现先上升后降低的趋势,在反应温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,催化剂的活性达到峰值,为 $1.12 \times 10^7 \text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$,同时丁烯的选择性达到 94.24% ;在 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,活性降至峰值活性的一半左右。这可能是因为在较低温度下 ($15 \text{ }^\circ\text{C}$),Ni 活性中心上烷基的 $\beta\text{-H}$ 消除

(链消除过程)反应速率较低,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 ($15 \text{ }^\circ\text{C}$, 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溶剂中乙烯浓度的下降,这可能也是导致催化剂活性降低的原因之一^[30-31]。

表 4 反应温度对乙烯二聚的影响

Tab. 4 Effect of reaction temperature on ethylene dimerization

温度/ $^\circ\text{C}$	活性/ $[\text{g}/(\text{mol}\cdot\text{h})]$	选择性/%							
		$\text{C}_4^=$	$1\text{-C}_4^=$	$\text{trans-C}_4^=$	$\text{cis-C}_4^=$	$\text{C}_6^=$	$1\text{-C}_6^=$	$\text{C}_8^=$	$1\text{-C}_8^=$
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

注: $\text{C}_4^=$ 表示丁烯, $1\text{-C}_4^=$ 表示 1-丁烯, $\text{trans-C}_4^=$ 表示反-2-丁烯, $\text{cis-C}_4^=$ 表示顺-2-丁烯, $\text{C}_6^=$ 表示己烯, $1\text{-C}_6^=$ 表示 1-己烯, $\text{C}_8^=$ 表示辛烯, $1\text{-C}_8^=$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 、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 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。催化活性在 Al/Ni 物质的量比为 1 000 : 1 时达到最高。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 金属进而形成活性中心^[33], 而过量的 DEAC 可能会使 Ni 活性中心被过度还原, 导致催化剂失活^[34]。随着 Al/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 1 000 : 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

Tab. 5 Effect of Al/Ni molar ratio on ethylene dimerization

$n(\text{Al}) : n(\text{Ni})$	活性/[g/(mol·h)]	选择性/%							
		$\text{C}_4^=$	$1-\text{C}_4^=$	$\text{trans-C}_4^=$	$\text{cis-C}_4^=$	$\text{C}_6^=$	$1-\text{C}_6^=$	$\text{C}_8^=$	$1-\text{C}_8^=$
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
1 000 : 1	1.57×10^7	91.58	81.21	5.62	4.75	5.33	4.06	3.09	1.52
1 500 : 1	1.03×10^7	85.64	76.46	6.07	3.11	8.57	6.82	5.79	2.57
2 000 : 1	0.73×10^7	80.17	70.66	4.24	5.27	12.60	7.76	7.23	4.14

注: $\text{C}_4^=$ 表示丁烯, $1-\text{C}_4^=$ 表示 1-丁烯, $\text{trans-C}_4^=$ 表示反-2-丁烯, $\text{cis-C}_4^=$ 表示顺-2-丁烯, $\text{C}_6^=$ 表示己烯, $1-\text{C}_6^=$ 表示 1-己烯, $\text{C}_8^=$ 表示辛烯, $1-\text{C}_8^=$ 表示 1-辛烯。

2.3.4 催化剂用量

在以 DEAC 为助催化剂 [$n(\text{Al}) : n(\text{Ni}) = 1\ 000 : 1$]、乙烯压力为 1.0 MPa、反应温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 、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, 在催化剂用量为 1.2 μmol 时活性最佳。过量的催化剂可能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]。

表 6 催化剂用量对乙烯二聚的影响

Tab. 6 Effect of catalyst dosage on ethylene dimerization

催化剂用量/ μmol	活性/[g/(mol·h)]	选择性/%							
		$\text{C}_4^=$	$1-\text{C}_4^=$	$\text{trans-C}_4^=$	$\text{cis-C}_4^=$	$\text{C}_6^=$	$1-\text{C}_6^=$	$\text{C}_8^=$	$1-\text{C}_8^=$
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

注: $\text{C}_4^=$ 表示丁烯, $1-\text{C}_4^=$ 表示 1-丁烯, $\text{trans-C}_4^=$ 表示反-2-丁烯, $\text{cis-C}_4^=$ 表示顺-2-丁烯, $\text{C}_6^=$ 表示己烯, $1-\text{C}_6^=$ 表示 1-己烯, $\text{C}_8^=$ 表示辛烯, $1-\text{C}_8^=$ 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 [$n(\text{Al}) : n(\text{Ni}) = 1\ 000 : 1$]、乙烯压力为

1.0 MPa、反应温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 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。

表 7 反应时间对乙烯二聚的影响

Tab. 7 Effect of reaction time on ethylene dimerization

时间/min	活性/[g/(mol·h)]	选择性/%							
		$\text{C}_4^=$	$1-\text{C}_4^=$	$\text{trans-C}_4^=$	$\text{cis-C}_4^=$	$\text{C}_6^=$	$1-\text{C}_6^=$	$\text{C}_8^=$	$1-\text{C}_8^=$
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
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: $\text{C}_4^=$ 表示丁烯, $1-\text{C}_4^=$ 表示 1-丁烯, $\text{trans-C}_4^=$ 表示反-2-丁烯, $\text{cis-C}_4^=$ 表示顺-2-丁烯, $\text{C}_6^=$ 表示己烯, $1-\text{C}_6^=$ 表示 1-己烯, $\text{C}_8^=$ 表示辛烯, $1-\text{C}_8^=$ 表示 1-辛烯。

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,形成乙烯二聚活性中心^[37];随着反应时间的延长,该活性中心逐渐被体系杂质毒化,导致催化活性下降。

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方法对咪唑基卡宾-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 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 1 000 : 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 2.58×10^7 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 salicylaldehyde ligands: synthesis, characterization, and catalytic properties for ethylene oligomerization[J]. Journal of organometallic chemistry, 2016, 822: 104–111.
- [2] SOSHIKOV 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 $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(\text{R})$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Et}$) 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, WASSERSCHIED 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, 樊苗钦, 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-phenanthrolyl 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.

责任编辑: 周建军