

文章编号: 1001-3555(2019)05-0429-09

超支化铬系催化剂的合成及乙烯齐聚性能研究

王 俊*, 李昱颖, 张 娜, 陈丽锋

(东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 以正辛胺和十二胺为原料, 分别制备了两种超支化 PNP 配体, 通过引入金属铬活性位点的方法合成了具有不同烷基链长度的超支化 PNP 铬系催化剂. 采用红外光谱 (IR)、核磁共振磷谱 ($^{31}\text{P-NMR}$)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)、紫外光谱 (UV) 和质谱 (MS) 等表征方法证明合成催化剂的结构与理论结构预测相符. 详细考察了催化剂用量、溶剂种类、反应条件以及配合物结构对乙烯齐聚性能的影响. 实验结果显示, 超支化 PNP 铬系催化剂在甲苯作溶剂, 甲基铝氧烷 (MAO) 做助催化剂时表现出良好的催化乙烯齐聚性能, 产物主要为低碳烯烃. 在最佳条件下, 催化活性最高可达到 $1.69 \times 10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1}$, 己烯和辛烯的选择性为 43.3% 以上. 相同聚合条件下, 其催化活性随着端基烷基链长度的增加而下降.

关键词: 超支化大分子; PNP 铬系催化剂; 乙烯齐聚; 催化性能

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

线性 α -烯烃是石油化工工业中的通用中间体, 虽然线性 α -烯烃的生产传统上采用全系列工艺, 但这些工艺越来越不能满足市场对 1-己烯和 1-辛烯的市场需求, 而线性 α -烯烃是生产线性低密度聚乙烯的重要原料. 因此, 聚合物制造行业对 1-己烯和 1-辛烯的需求不断增加, 这就促使了以乙烯为原料制备 1-己烯和 1-辛烯的活性和选择性催化剂的研究^[1-3]. 在过去的几十年中, 已经开发了许多种类的过渡金属催化剂, 其中二膦胺配体 (PNP) 与铬的结合是本世纪初乙烯选择性齐聚的一种非常成功的催化剂^[4-7].

超支化聚合物是一类具有独特立体结构的大分子, 含有大量可以改性的端基和官能团, 这种特殊的分子具有类似球形的紧凑结构, 流体力学回转半径小, 分子链缠结少, 并随着代数的增加而变得更加密集, 所以相对分子质量的增加对粘度影响较小^[8-10]. 过渡金属功能化这些新型大分子激发了许多研究人员开发新材料, 并探索了许多应用领域, 催化就是其中之一. 基于金属负载大分子化合物催化剂的优点之一是可以将均相和多相催化剂的最佳性能结合在一个体系中; 此外, 它们的形状和尺寸使得它们比可溶聚合物负载催化剂更适合循环使

用. 20 世纪初, 研究人员^[11-14]将过渡金属纳入超支化大分子骨架中, 合成了超支化金属催化剂. 这些金属可以位于超支化大分子的端基、分支点或核心等不同位置. 基于这种特性, 合成出的催化剂活性较高, 并且拥有较强的选择性. 2014 年 Martínez-Olid 等^[15]将吡啶亚胺引入到超支化聚芳醚大分子中, 并在其配体上负载镍金属活性位点, 在助催的活化下, 拥有了较好的乙烯齐聚性能, 其催化活性未随超支化聚芳醚大分子代数的变化而变化. 2017 年 D" Auria I 等^[16]合成了一种含不对称亚胺吡啶配体的 Ni(II) 配合物, 并在二乙基氯化铝的活化下, 合成了超支化的低分子量聚乙烯. 本课题组^[17-23]前期采用 1.0G 超支化聚酰胺-胺大分子为配体骨架, 合成了系列超支化水杨醛亚胺和超支化吡啶亚胺金属催化剂, 在 MAO 活化下, 催化乙烯齐聚活性可达 $10^6 \text{ g}/(\text{mol M} \cdot \text{h})$ 数量级, 产物主要为丁烯和己烯.

我们利用金属大分子聚合物和 PNP 铬在催化领域的优势, 以第一代树枝状大分子 (1.0G)、氯代二苯基膦 (Ph_2PCl) 和 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 为原料, 合成了两种低代树枝状大分子桥联聚酰胺 PNP 铬催化剂. 研究了催化剂用量、溶剂种类、反应条件以及配合

收稿日期: 2019-07-23; 修回日期: 2019-08-30.

基金项目: 国家重点研发计划资助 (2017YFB0306701); 国家自然科学基金资助项目 (21576048) (National Key Research and Development Program Subsidized Projects (2017YFB0306701); Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (21576048)).

作者简介: 王俊, 男, 教授; Tel: 0459-6504224; E-mail: wangjun1965@yeah.net; 研究方向: 精细化学品合成及高分子材料的研究 (Wang Jun, male, professor; E-mail: wangjun1965@yeah.net; Research direction: Synthesis of fine chemicals and research on polymer materials)

物结构对乙烯齐聚的影响.

1 实验部分

1.1 实验与仪器

氯代二苯基膦: (AR), 甲基铝氧烷(MAO): 质量分数为 10% 甲苯溶液, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$: (AR), Aladdin 公司; 乙醚: (AR), 哈尔滨化工化学试剂厂; 四氢呋喃: (AR), 环己烷: (AR), 三乙基胺: (AR), 天津市大茂化学试剂厂; 乙烯: (聚合级), 大庆石化公司; 甲苯: (AR), 百灵威科技有限公司; 甲基环己烷: (AR), 天津市光复精细化工研究所; 1.0G 超支化大分子: 自制^[18].

Vector22 型傅里叶变换红外光谱仪(瑞士 Bruker 公司); UV-1700 PharmaSpec 型紫外-可见分光光度计(深圳市科美嘉仪器设备有限公司); 美国 Varian 公司 INOV-400MHz 型核磁共振仪(TMS 内标); 美国 Bruker 公司 microTOF-Q II 型电喷雾电离质谱仪; 浙江福立分析仪器有限公司 GC-9720 型气相色

谱仪, 使用 HP-PONA 毛细柱子(100% 二甲基聚硅氧烷)(柱长: 50 m; 内径: 0.2 mm; 膜厚: 0.5 μm), 氮气为载体, 流量为 100 mL/min(分流比 100:1), 色谱升温至 50 $^\circ\text{C}$, 保持 5 min, 然后快速加热到 140 $^\circ\text{C}$ 后, 持续升温, 最后温度保持在 240~260 $^\circ\text{C}$.

1.2 超支化 PNP 铬系催化剂的合成

1.2.1 超支化 PNP 配体的合成 向 50 mL 茄形瓶中加入 3 mL 三乙基胺、10.8 mmol(2 mL) 氯代二苯基膦和 5 mL 四氢呋喃溶剂, 25 $^\circ\text{C}$ 条件下搅拌 30 min, 使其充分溶解; 然后降温到 0 $^\circ\text{C}$ 后, 缓慢滴加 5 mL 浓度为 0.4 mmol/mL 的 1.0G 超支化大分子四氢呋喃溶液; 搅拌 30 min 后升温至 40 $^\circ\text{C}$, 并持续搅拌 24 h 至反应结束; 过滤纯化, 然后在 -30 $^\circ\text{C}$ 条件下静置, 待有白色固体析出; 过滤洗涤多次后, 放入 30 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中 6 h, 得到固体产物, 即为超支化 PNP 配体(实验在氮气环境下进行). 收率分别为 80.7% 和 86.2%. 合成路线和配体的结构如图 1 所示.

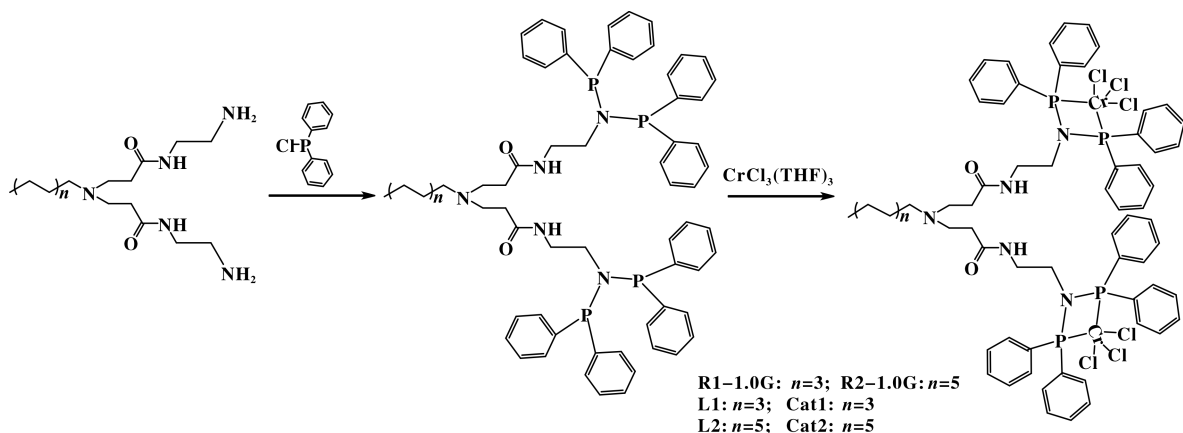


图 1 超支化 PNP 铬催化剂合成路线

Fig.1 Synthetic routes of the hyperbranched PNP chromium catalysts

1.2.2 超支化 PNP 铬系催化剂的合成 将两种 PNP 配体和 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 按照 1:2 的摩尔比加入到 50 mL 茄形瓶中, 并加入 10 mL 四氢呋喃溶液, 25 $^\circ\text{C}$ 条件下反应 24 h 后, 产生绿色固体, 对产物进行过滤纯化和干燥; 收集到最终产物为绿色粉末状固体, 即为超支化 PNP 铬系催化剂(实验在氮气环境下进行). 收率分别为 63.4% 和 54.9%. 超支化 PNP 铬催化剂合成路线如图 1 所示.

1.3 乙烯齐聚实验

在 250 mL 的不锈钢高压釜中进行乙烯齐聚反应, 该高压釜用干燥氮气充满 3 次, 然后用乙烯吹

扫. 将催化剂在不锈钢反应器中注入甲苯. 然后, 将 MAO 通过玻璃注射器加入到反应溶液中. 在整个齐聚过程中, 通过不断地泵入乙烯, 乙烯压力被设定为一个恒定值. 在并行实验中研究了不同的参数. 用气相色谱法(GC)对产物的分布进行了研究. 在实验结束时, 加入 10 mL 酸化乙醇使剩余反应混合物失活.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

配体 L1 和 L2 与 Cat1 和 Cat2 的红外谱图如

图2所示. 观察两组谱图的峰位置, 配体的 N—P 伸缩振动特征吸收峰出现在 1164cm^{-1} 处, 初步表明

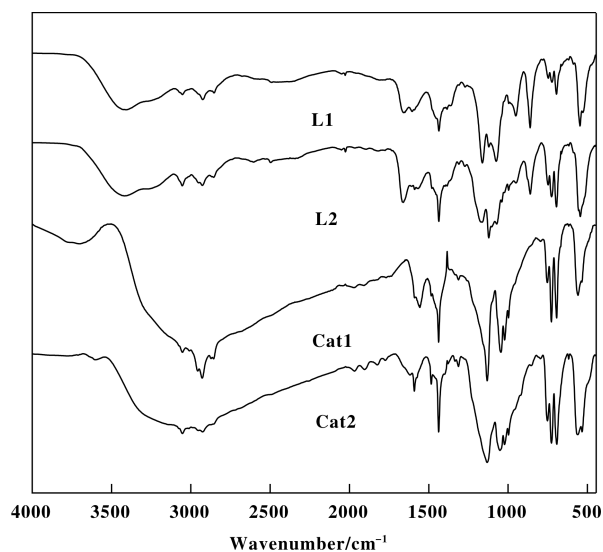


图2 超支化 PNP 配体和铬催化剂的红外光谱
Fig.2 IR spectra of the hyperbranched PNP ligands and the chromium catalysts

1.0G超支化大分子与 Ph_2PCl 发生了取代反应. 而超支化 PNP 配体与金属铬配位后, 催化剂 N—P 的伸缩振动吸收峰向低位移方向发生了移动, 出现在红外光谱中的 1131cm^{-1} 处, 这是因为 P 原子的引入, 使得电子云密度降低, 力常数减小, 因此振动频率下降.

2.2 核磁共振磷谱分析

超支化 PNP 配体的核磁磷谱采用氘代氯仿为溶剂, 测定结果如图3所示. 由图3可以看出, 超支化 PNP 配体的核磁磷谱中出现一个特征吸收峰, 表明合成出的超支化PNP配体中均只含一类磷原

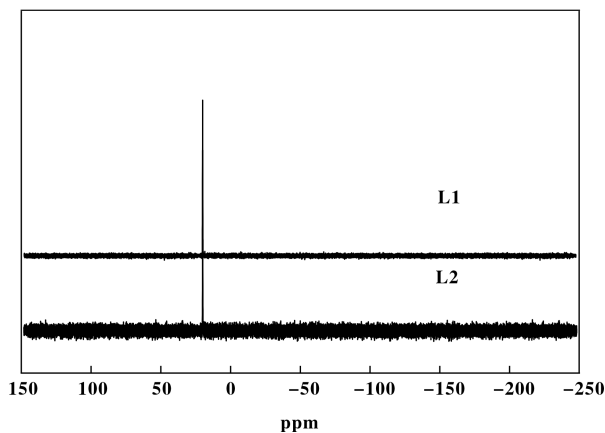


图3 超支化 PNP 配体核磁共振磷谱

Fig.3 ^{31}P -NMR spectra of the hyperbranched PNP ligands

子, 进一步证实合成出的化学结构与设计的理论结构相符. 其中超支化 PNP 配体 L1 的磷原子特征吸收峰出现在 31.40ppm 处; L2 的磷原子特征吸收峰出现在 32.81ppm 处.

2.3 核磁共振氢谱分析

超支化 PNP 配体的核磁氢谱采用氘代氯仿为溶剂, TMS为内标, 测定结果如图4所示. 由图4

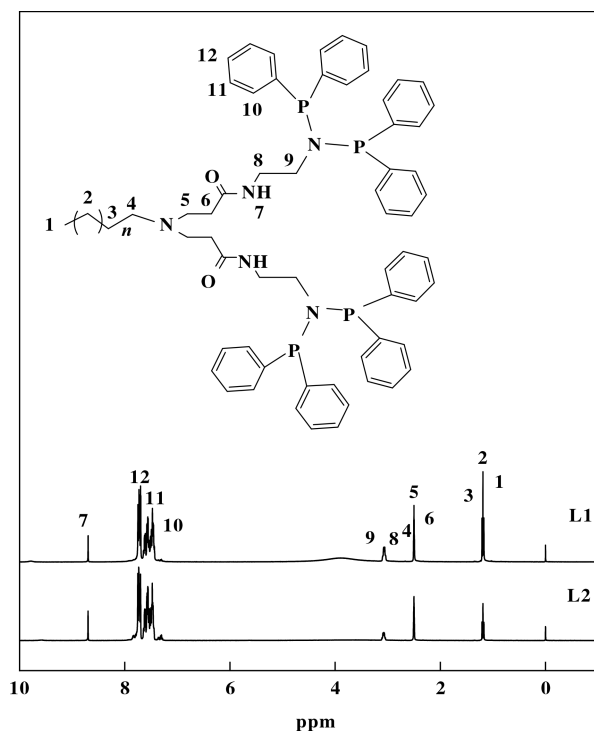


图4 超支化 PNP 配体核磁共振氢谱

Fig.4 ^1H NMR spectra of the hyperbranched PNP ligands

可以看出, 长链烷基中甲基和系列亚甲基上氢质子特征吸收峰出现在 $1.173\sim 1.210$ 处; 与羰基相连的亚甲基上氢质子的特征吸收峰出现在 2.501 处; 仲胺上氢质子的特征吸收峰出现在 8.697 处; 出现在 3.074 处的氢质子的特征峰与仲胺亚甲基相连; 出现在 2.495 、 2.501 和 3.074 处的氢质子的特征峰与叔胺亚甲基相连; 苯环上氢质子的特征峰分别出现在 7.482 、 7.563 和 7.710 处.

2.4 紫外光谱分析

超支化 PNP 配体及其铬系催化剂的紫外光谱采用甲醇为溶剂, 测定结果如图5所示. 由超支化 PNP 配体的紫外谱图可以看出, 在 207nm 处观察到的带被指定为 $\text{C}=\text{O}$ 的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁; 在 222nm 处出现苯环的 K 带; 在 266nm 处出现苯环的 B 带. 在金属铬与超支化PNP配体配位后, $\text{C}=\text{O}$ 的 $n\rightarrow$

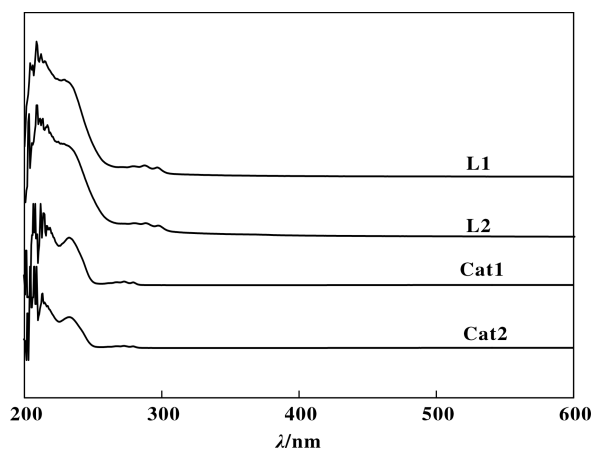


图5 超支化PNP配体和铬催化剂的紫外光谱
Fig.5 UV spectra of the hyperbranched PNP ligands
and the chromium catalysts

π^* 跃迁的R带和苯环的B带均发生了蓝移,而苯环的K带发生了红移. C=O的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁出现在R带,在202、264和225 nm处的分子可归属于苯环的B带以及苯环的K带.

2.5 质谱分析

超支化PNP配体及催化剂的质谱采用甲醇为溶剂,测定结果如图6所示.由超支化PNP配体的质谱图可以看出,L1的准分子离子峰 $[M+H]^+$ 出现在 m/z 1094处;L2的准分子离子峰 $[M+H]^+$ 出现在 m/z 1150处,以上两种超支化PNP配体分子离子峰的测定值均与理论值一致.超支化PNP铬系催化剂Cat1和Cat2的准分子离子峰 $[M]^+$ 分别出现在 m/z 1410和1466处,产生的碎片 $[M-6Cl]^+$ 在 m/z 1197及1253位置显示出离子峰,当再次失去2个

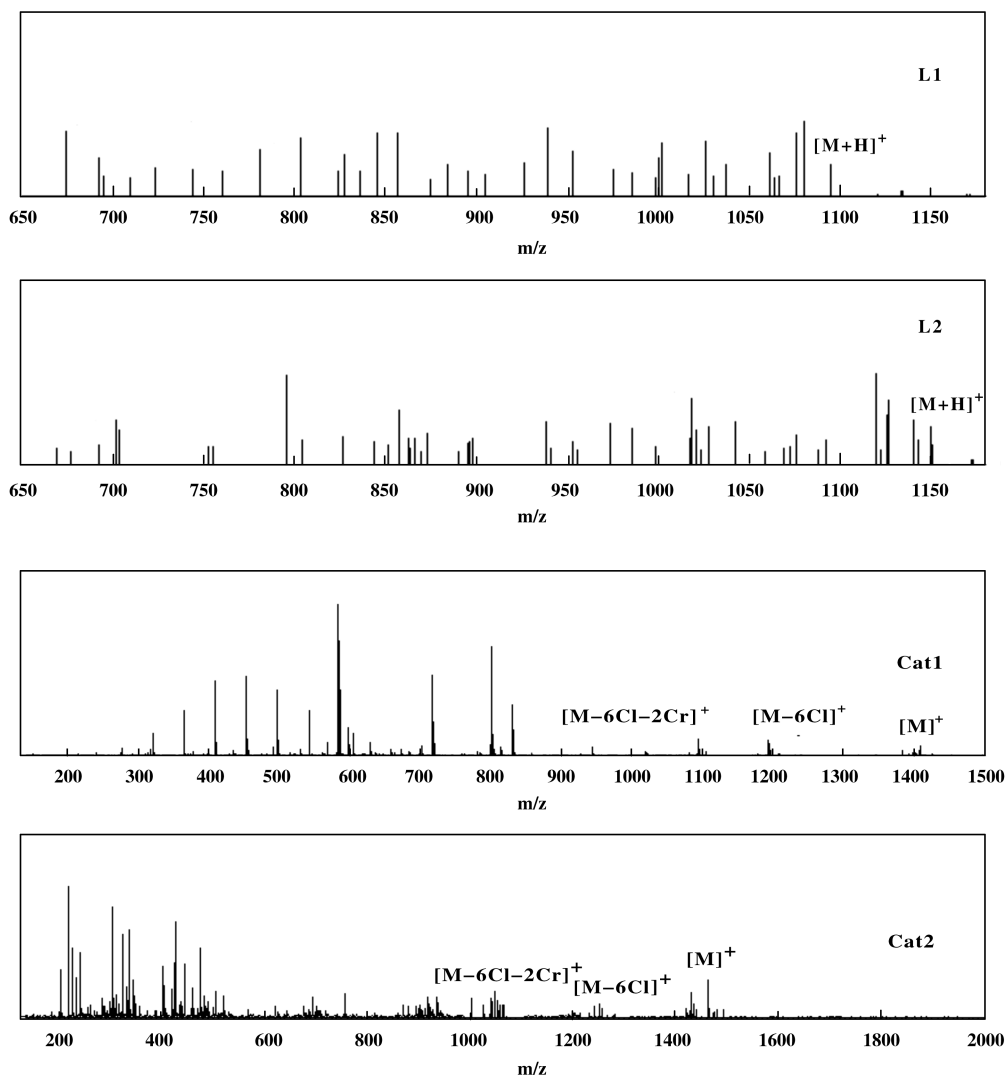


图6 超支化PNP配体和铬催化剂的质谱分析
Fig.6 MS spectra of the hyperbranched PNP ligands
and the chromium catalysts

Cr 原子后产生的碎片 $[M-6Cl-2Cr]^+$ 在 m/z 1093 和 1149 位置显示出离子峰, 超支化 PNP 铬系催化剂的质谱图进一步证明了合成出产品的实际结构与理论结构相符.

2.6 超支化 PNP 铬系催化剂催化乙烯齐聚性能

2.6.1 溶剂种类对催化性能的影响 由表 1 可

以看出, 采用甲苯为溶剂时, 催化活性最高; 环己烷为溶剂时, 催化活性最低. 这主要是由于催化剂在不同溶剂中的溶解性不同, 溶剂极性越大催化剂溶解性越好. 此外, 从表中还可以看出, 甲苯为溶剂时, 己烯和辛烯的选择性最大, 高达 39.47%.

表 1 溶剂对催化活性和产物选择性的影响

Table 1 Effect of solvent on catalytic activity and product selectivity

Solvent	Activity $/(10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1})$	Product selectivity/%				
		C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈	PE
toluene	1.08	51.96	23.07	16.40	8.57	8.32
methylcyclohexane	0.53	52.32	22.13	15.39	10.16	17.61
cyclohexane	0.20	59.26	20.98	10.22	9.54	7.47

Reaction conditions: reaction temperature: 25 °C; reaction pressure: 0.5 MPa; chromium source: $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 4 μmol ; Cr(III) : ligand : MAO = 2 : 1 : 1000; reaction time: 30 min

2.6.2 反应温度对催化性能的影响 由表 2 可以看出在 35 °C 时, 催化活性达到最大值, 为 $1.69 \times 10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h}^{-1})$. 但当温度升高至 45 °C 时, 则呈下降的趋势, 这一现象的原因为随着反应温度升高, 体系分子之间运动速率增大, 乙烯单体与活性位点碰撞的可能性增大, 催化活性升高. 当反应温

度达到一定的临界点, 过高的温度会使乙烯单体不易溶于溶剂中, 因此催化剂的活性也随着反应温度的升高而降低. 此外, 从表中还可以看出, 超支化 PNP 铬系催化剂 Cat1 催化乙烯齐聚产物由于链增长反应速率增加的幅度更大一些, 因此己烯和辛烯的选择性增加.

表 2 反应温度对催化活性和产物选择性的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on catalytic activities and product selectivities

Entry	Temperature /°C	Activity $/(10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1})$	Product selectivity/%				PE
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈	
1	15	0.97	64.1	18.0	11.1	6.8	6.6
2	25	1.08	52.0	23.1	16.4	8.5	8.3
3	35	1.69	49.1	24.4	18.9	7.6	8.8
4	45	1.10	45.4	25.6	18.7	10.3	6.3
5	55	0.60	41.1	27.2	20.4	11.3	7.4

Reaction conditions: solvent: toluene, 50 mL; reaction pressure: 0.5 MPa; chromium source: $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 4 μmol ; Cr(III) : ligand : MAO = 2 : 1 : 1000; reaction time: 30 min

2.6.3 Al/Cr 摩尔比对催化性能的影响 由表 3 可以看出, Al/Cr 摩尔比的增加, 催化活性先升高后降低, 当 Al/Cr 摩尔比为 500 时, 催化活性达到最大值, 为 $1.69 \times 10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1}$. 分析原因为当 MAO 的加入量较低时, 其中一部分的 MAO 与体系

中的杂质反应, 剩余的 MAO 不足以将体系内的金属活性位点完全活化; 然而当 MAO 的加入量增加时, 过量的 MAO 又会将齐聚体系中已经形成的活性中心过度还原, 导致催化剂活性下降. 随着 Al/Cr 摩尔比的增大, C₆+C₈ 的选择性先增加后减小, 表明

表3 Al/Cr 摩尔比对催化活性和产物选择性的影响

Table 3 Effect of Al/Cr molar ratio on catalytic activities and product selectivities

Entry	Al/Cr	Activity $/((10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1}))$	Product selectivity/%				
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈	PE
1	300	1.09	58.4	25.5	9.8	6.3	7.4
2	500	1.69	49.1	24.4	18.9	7.6	8.8
3	700	1.12	47.3	22.4	19.7	10.6	9.2
4	1000	0.86	46.1	20.3	20.6	13.0	8.2
5	1500	0.53	44.3	16.7	23.8	15.2	10.5

Reaction conditions: solvent: toluene, 50 mL; reaction temperature: 35 °C; reaction pressure: 0.5 MPa; chromium source: CrCl₃(THF)₃, 4 μmol; Cr(III) : ligand = 2 : 1; reaction time: 30 min

较高的 Al/Cr 摩尔比有助于链转移反应的进行.

2.6.4 反应压力对催化性能的影响 由表 4 可以看出, 乙烯压力的增加会使催化剂活性升高, 分析原因为随着压力不断地增大, 体系中溶解的乙烯单体逐渐增加, 乙烯浓度变大, 因此催化剂活性升高.

虽然乙烯压力对催化活性有较大的影响, 但齐聚产物中己烯和辛烯的选择性随乙烯压力升高没有呈现出明显的变化规律, 表明随乙烯压力升高, 链增长反应和链转移反应没有呈现出明显的线性变化规律.

表4 反应压力对催化活性和产物选择性的影响

Table 4 Effect of reaction pressure on catalytic activities and product selectivities

Entry	Pressure /MPa	Activity $/((10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1}))$	Product selectivity/%				
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈	PE
1	0.1	0.94	62.6	18.7	12.3	6.4	3.1
2	0.3	1.37	61.6	20.0	15.8	2.6	7.7
3	0.5	1.69	49.1	24.4	18.9	7.6	8.8
4	0.7	1.92	52.3	23.3	18.2	6.2	10.2
5	0.9	2.11	55.8	24.4	12.9	6.9	10.0

Reaction conditions: solvent: toluene, 50 mL; reaction temperature: 35 °C; chromium source: CrCl₃(THF)₃, 4 μmol; Cr(III) : ligand : MAO = 2 : 1 : 1000; reaction time: 30 min

2.6.5 催化剂用量对催化性能的影响 从表 5 可以看出, 催化剂用量的增加, 催化活性先小幅度上升后一直下降. 当催化剂用量为 2 μmol 时, 催化活性达到最大值. 催化剂用量的增加会造成溶剂中乙烯的加速消耗, 乙烯的补充速度小于消耗速度, 从而导致体系中乙烯单体的浓度变低, 致使催化剂活性降低. 虽然催化剂用量对催化活性有较大影响, 但对产物的选择性影响较小.

2.6.6 催化剂结构对催化性能的影响 从表 6 可

以看出, 桥联基长度的增加, 不利于催化乙烯齐聚. 这是由于催化剂在体系中的溶解度降低, 并且桥联基团长度的增加会导致体系内电子云密度增大, 乙烯分子插入困难, 催化活性降低. 此外, 从表中还可以看出, 催化剂烷基链长度增长, 齐聚产物中丁烯选择性升高, 己烯和辛烯的选择性下降. 超支化 PNP 铬系催化剂的分子链越长, 高分子链间容易盘绕集聚, 空间位阻变大, 乙烯分子很难进入体系参与反应, 致使齐聚产物的分子量下降.

表5 催化剂用量对催化活性和产物选择性的影响

Table 5 Effect of catalyst dosage on catalytic activities and product selectivities

Entry	Cat 1 /(μmol)	Activity /($10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1}$)	Product selectivity/%				
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈	PE
1	1	1.65	48.4	21.6	20.1	9.3	10.1
2	2	1.69	49.1	24.4	18.9	7.6	8.8
3	3	1.63	44.3	27.3	19.8	6.6	7.4
4	4	1.61	50.2	23.2	18.7	7.4	8.2
5	5	1.60	56.5	20.1	16.6	10.1	10.3

Reaction conditions: solvent: toluene, 50 mL; reaction temperature: 35 °C; chromium source: $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 4 μmol ; Cr(III): ligand: MAO=2:1:1000; reaction time: 30 min

表6 催化剂结构对催化活性和产物选择性的影响

Table 6 Effect of catalyst structure on catalytic activities and product selectivities

Entry	Catalyst	Activity /($10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1}$)	Product selectivity/%				
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈	PE
toluene	Cat 1	1.08	51.96	23.07	16.40	8.57	8.32
toluene	Cat 2	0.97	59.33	19.61	17.49	3.57	10.16

Reaction conditions: reaction temperature: 25 °C; reaction pressure: 0.5 MPa; chromium source: $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 4 μmol ; Cr(III): ligand: MAO=2:1:1000; reaction time: 30 min

3 结论

3.1 以正辛胺和十二胺为原料, 分别制备了两种超支化 PNP 配体, 通过引入金属铬活性位点的方法合成了具有不同烷基链长度的超支化 PNP 铬系催化剂. 采用红外光谱 (IR)、核磁共振磷谱 ($^{31}\text{P-NMR}$)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)、紫外光谱 (UV) 和质谱 (MS) 等表征方法证明合成催化剂的结构与理论结构相符.

3.2 超支化 PNP 铬系催化剂在 MAO 活化下具有较好的催化乙烯齐聚性能. 当催化剂用量为 2 μmol , 反应温度为 35 °C, 乙烯压力为 0.5 MPa, Al/Cr 摩尔比为 500 时, 该催化剂催化乙烯齐聚的活性为 $1.69 \times 10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1}$, 己烯和辛烯的选择性为 43.3%.

3.3 超支化 PNP 铬系催化剂结构对催化乙烯齐聚活性和产物选择性有较大的影响, 随着烷基链长度增加, 催化活性下降; 齐聚产物中己烯和辛烯的选择

性随催化剂烷基链长度增加而降低.

参考文献:

- [1] Heinig S, Wöhl A, Müller, *et al.* The effect of substituents in PNP η^3 -H ligands on activity and selectivity of a chromium-based catalyst system for highly selective ethylene trimerization[J]. *Chem Cat Chem*, 2013, **5**(10): 3107-3113.
- [2] Zhang Na(张娜), Shang Yi-teng(商益腾), Li Cui-qin(李翠勤), *et al.* Synthesis of hyperbranched pnp chromium catalyst and its catalytic performance for ethylene oligomerization(超支化 PNP 铬系催化剂的合成及对乙烯齐聚的催化性能)[J]. *Poly Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程), 2018, **34**(8): 20-24.
- [3] Keim W. Oligomerization of ethylene to α -olefins: discovery and development of the shell higher olefin process (SHOP)[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2013, **52**(48): 12492-12496.
- [4] Finiels A, Fajula F, Hulea V. Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization-a review[J]. *Catal Sci*

- & *Technol*, 2014, **4**(8): 2412.
- [5] Jiang Tao(姜涛), Dong Bo(董博), Sun Yue-ming(孙月明), *et al.* Ethylene oligomerization catalyzed by pyrazole ligand cr (III)-mao (吡唑基配体-Cr(III)-MAO 催化乙烯齐聚)[J]. *J Petro (Petro Proce)* (石油学报(石油加工)), 2015, **31**(1): 51-55.
- [6] Wang J, Na Z, Cui Q L, *et al.* Nickel complexes based on hyperbranched salicylaldimine ligands: Synthesis, characterization, and catalytic properties for ethylene oligomerization[J]. *J Org Chem*, 2016, **822**(5): 104-111.
- [7] Liu Rui(刘睿), Xiao Shu-meng(肖树萌), Zhong Xiang-hong(钟向宏), *et al.* Research progress of selective ethylene oligomerization catalyzed by chromium catalyst system based on [PNP] ligands(基于[PNP]配体的铬催化剂体系选择性催化乙烯齐聚的研究进展)[J]. *Org Chem*(有机化学), 2015, **35**(9): 1861-1888.
- [8] Wang J, Huo H, Cuiqin L I, *et al.* Synthesis of novel dendritic bridging nickel complex for oligomerization of olefins[J]. *Chem J Chin Univ*, 2015, **36**(9): 1813-1818.
- [9] Yankey M, Obuah C, Guzei I A, *et al.* (Phenoxyimidazolyl-salicylaldimine) iron complexes: Synthesis, properties and iron catalysed ethylene reactions [J]. *Dalton Transact*, 2014, **43**(37): 13913-13923.
- [10] Wang J, Ma L L, Song L, *et al.* Synthesis, characterization, and ethylene oligomerization of three novel dendritic nickel catalysts[J]. *Chem Papers*, 2017, **71**(5): 1-10.
- [11] Wang J, Zhang N, Li C, *et al.* Synthesis and ethylene oligomerization of hyperbranched salicylaldimine nickel complexes[J]. *Adv Poly Technol*, 2018, **37**(2): 629-636.
- [12] Wang Jun(王俊), Yang Guang(杨光), Li Cui-qin(李翠勤), *et al.* Synthesis of hyperbranched molecular bridging salicylaldehyde imine nickel complexes and catalytic performance for ethylene oligomerization(超支化分子桥联水杨醛亚胺镍配合物的合成及对乙烯齐聚反应的催化性能)[J]. *J Coll Chem*(高等学校化学学报), 2014, **35**(7): 1536-1540.
- [13] Li Cui-qin(李翠勤), Lin Zhi-yu(林志宇), Shi Wei-guang(施伟光), *et al.* Synthesis of "broom" nickel catalysts and their catalytic properties for ethylene oligomerization ("扫帚型"镍系催化剂的合成及催化乙烯齐聚的性能)[J]. *Poly Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程), 2016, **32**(5): 44-48.
- [14] Gongoll M, Müller, Bernd H, *et al.* Synthesis of differently substituted N- and P-Aminodiphosphinoamine PNP-N-H ligands [J]. *Phosp Sulf & Sil & Rel Elem*, 2013, **188**(12): 1845-1854.
- [15] Martínez-Olid, Francisco, Jesús, *et al.* Monometallic nickel (II) complexes containing N, N'-iminopyridine chelating ligands with dendritic substituents: The influence of dendrimer topology on the catalytic oligomerization and polymerization of ethylene[J]. *Inorg Chim Acta*, 2014, **409**(6): 156-162.
- [16] D'Auria I, Milione S, Caruso T, *et al.* Synthesis of hyperbranched low molecular weight polyethylene oils by an iminopyridine nickel (II) catalyst [J]. *Polym Chem*, 2017: 10.1039.C7PY01215B.
- [17] Wang Feng-feng(王凤凤). Study on the catalytic properties of new hyperbranched transition metal complexes for ethylene oligomerization (新型超支化过渡金属配合物催化乙烯齐聚性能研究)[D]. Northeast Petroleum University(东北石油大学), 2018.
- [18] Wang Jun(王俊), Liu Jin-yi(刘锦义), Chen Li-duo(陈丽铎), *et al.* Synthesis and catalytic ethylene oligomerization performance of hyperbranched bipyridine imine chromium catalyst (超支化双吡啶亚胺铬催化剂的合成及催化乙烯齐聚性能)[J]. *Appl Chem*(应用化学), 2019, **36**(7): 773-781.
- [19] Wang J, Gao R, Zhang N, *et al.* Novel dendritic PNP chromium complexes: Synthesis, characterization, and performance on ethylene oligomerization [J]. *Helv Chim Acta*, 2017, **100**(12): e1700162.
- [20] Shang Yi-teng(商益腾). Synthesis of dendritic iron catalysts and their catalytic performance for ethylene oligomerization (树枝状铁系催化剂的合成及对乙烯齐聚反应的催化性能研究)[D]. Northeast Petroleum University(东北石油大学), 2018.
- [21] Zhang Na(张娜). Synthesis of hyperbranched metal catalysts and their catalytic properties for ethylene oligomerization(超支化金属催化剂的合成及催化乙烯齐聚性能研究)[D]. Northeast Petroleum University(东北石油大学), 2018.
- [22] Wang Jun(王俊), Zhang Na(张娜), Wang Jia-ming(王嘉明), *et al.* Synthesis of novel hyperbranched nickel catalysts and the catalytic performance for ethylene oligomerization(新型超支化镍系催化剂的合成及对乙烯齐聚的催化性能)[J]. *Prog Chem Indus*(化工进展), 2016, **2016**(12): 3891-3897.
- [23] Wang Jun(王俊), Jing Xue-wei(荆雪微), Jiang Yan(蒋岩), *et al.* Synthesis and catalytic performance of dendritic pyridine imine chromium catalyst(树枝状吡啶

亚胺铬催化剂的合成及其催化性能研究 [J]. *Chem Bull* (化学通报), 2019, **82**(2): 45-50.

acterization of lower generation broom molecules [J]. *Chin Chem Lett*, 2008, **19**(1): 43-46.

[24] Wang J, Li C Q, Zhang S Y, *et al.* Synthesis and char-

Synthesis of Hyperbranched Chromium Catalysts and Study on Ethylene Oligomerization Properties

WANG Jun, LI Yu-ying, ZHANG Na, CHEN Li-duo

(*Chemistry and Chemical Engineering School, Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China*)

Abstract: Two kinds of hyperbranched PNP ligands were prepared from *n*-octylamine and decylamine respectively. And the hyperbranched PNP chromium catalysts with different alkyl chain lengths were synthesized by introducing metal chromium active sites. A series of hyperbranched PNP chromium catalysts with different bridged alkyl chain lengths were synthesized by catalyst functionalizing the terminal amino groups using 1.0G hyperbranched macromolecules with different end alkyl chain lengths as bridged groups. IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, UV and MS were used to prove that the structure of the synthesized catalyst was consistent with the theoretical structure. The effects of solvent dosage, solvent type, reaction conditions and complex structure on the oligomerization of ethylene were investigated in detail. The experimental results show that the hyperbranched PNP chromium catalyst exhibits good catalytic ethylene oligomerization performance, when the toluene is used as the solvent and the methylaluminoxane (MAO) is used as the promoter, and the product is mainly low-carbon olefin. The catalytic activity can reach up to $1.69 \times 10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Cr} \cdot \text{h})^{-1}$. Under the optimum conditions, the selectivity of hexene and octene is above 43.3%. Under the same polymerization conditions, the catalytic activity decreased with the increase of terminal alkyl chain length.

Key words: hyperbranched macromolecule; PNP chromium catalyst; ethylene oligomerization; catalytic performance