

N-四氢糠基 PNP 配体/铬催化体系及其乙烯选择性齐聚性能

刘睿^a 钟向宏^{*,b} 刘振宇^b 梁胜彪^b 朱红平^{*,a}^a 厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005^b 中国石油化工股份有限公司茂名分公司 茂名 525011

摘要 通过胺基锂盐分离的方法合成了一种未有报道过的 N-四氢糠基 PNP 配体 **E**。**E** 分别与 CrCl₃(THF)₃ 和 Cr(CO)₆ 反应生成化合物 [Ph₂PN(CH₂OC₄H₇)PPh₂]CrCl₂(μ-Cl)₂ (**1**) 和 [Ph₂PN(CH₂OC₄H₇)PPh₂]Cr(CO)₄ (**2**)。这三个化合物通过谱学和元素分析表征, 化合物 **2** 进一步经过 X 射线单晶结构确认。在甲基铝氧烷(MAO)或其它助剂作用下, 考察了 **1**、**2** 以及 **E**/CrCl₃(THF)₃、**E**/Cr(acac)₃、**E**/CrCl₂(THF)₂ 催化体系催化乙烯齐聚的性能。这些体系高选择性地催化乙烯四聚, 最高活性为 15.9 kg (product)/g (Cr)·h, 1-辛烯的选择性最高可达 63.6%。

关键词 铬配合物; 催化性能; 乙烯三聚联四聚; 催化反应条件

Selective Ethylene Oligomerization Catalyzed by the Chromium Complex Bearing N-Tetrahydrofurfuryl PNP Ligand

Liu, Rui^a Zhong, Xianghong^{*,b} Liu, Zhenyu^b Liang, Shengbiao^b Zhu, Hongping^{*,a}^a State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005^b Maoming Branch R&D Institute, SINOPEC, Maoming 525011

Abstract The N-tetrahydrofurfuryl diphosphinoamine (PNP) ligand (**E**) was synthesized by means of two-step salt elimination reactions where separation of the two kinds of the aminyl lithium salts for the respective reactions is necessary for obtaining a high yield of **E**. The ligand reacted with CrCl₃(THF)₃ and Cr(CO)₆ to give P,P-chelation complexes [Ph₂PN(CH₂OC₄H₇)PPh₂]CrCl₂(μ-Cl)₂ (**1**) and [Ph₂PN(CH₂OC₄H₇)PPh₂]Cr(CO)₄ (**2**), respectively. Complexes **E**, **1** and **2** were characterized by spectroscopy and elemental analysis, of which complex **2** was further confirmed by X-ray crystallography. Upon activation with methylaluminoxane (MAO) or AlEt₃, the catalyst systems including **1**, **2**, **E**/CrCl₃(THF)₃, **E**/Cr(acac)₃ and **E**/CrCl₂(THF)₂ were investigated. The best catalytic activity was achieved by 15.9 kg (product)/g (Cr)·h in which a selectivity of 63.6% for 1-C₈ was obtained.

Keywords chromium complexes, catalytic property, ethylene tri-/tetramerization, catalytic reaction conditions

线性 α-烯烃中的 1-己烯和 1-辛烯是重要的有机化工原料和化学中间体, 用以制备增塑剂、表面活性剂、润滑剂、长链羧酸和环氧化合物等, 它们也是制备聚烯烃弹性体(POE)的不可缺少的共聚单体。近年来随着市场对 1-己烯和 1-辛烯需求量的不断增长, 学术界和工业界对这两种烯烃的制备技术和方法倍加关注^[1]。传统的方法如蜡裂解、烷烃催化裂解、烷烃脱氢、煤品抽提、萃取分离、脂肪醇脱氢等往往得到多种 α-烯烃的混合物, 并含有其它杂质, 最后经纯化分离得到的 1-己烯和 1-辛烯质量占比很低^[1d]。乙烯齐聚催化法是多年来发展起

来的重要方法, 它包括乙烯选择性齐聚和非选择性齐聚。乙烯非选择性齐聚法往往给出碳数呈 Schulz-Flory 或 Poisson 分布的多种 α-烯烃产物^[2], 相应的 1-己烯和 1-辛烯质量占比有一定限制, 而乙烯选择性齐聚法则能够高选择性制这两种烯烃, 这是目前该领域的研究重点和热点。

早在 1964 年, 联碳公司(UCC)的 Manyik、Walker 和 Wilson 在申请的聚乙烯专利中陈述, 使用部分氢化的三异丁基铝活化的 2-乙基己酸铬催化乙烯聚合生成含丁基侧链的聚合物, 他们推测反应过程中发生了部分

* Corresponding authors. E-mail: zhongxh.mmsh@sinopec.com; hpzhu@xmu.edu.cn

Received March 3, 2017; revised May 5, 2017; published online May 17, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21473142, 21673191) and the Innovative Research Team Program (No. IRT_14R31).

国家自然科学基金面上(Nos. 21473142, 21673191)、创新群体基金(No. IRT_14R31)资助项目。

乙烯三聚生成 1-己烯, 并进一步共聚插入聚乙烯增长链中^[3]. 1977 年, Manyik 等^[4]首次报道了一种由 2-乙基己酸铬和部分水解的三异丁基铝组成的乙烯选择性三聚催化剂体系. 1999 年, Phillips 公司^[5]改进了乙烯三聚催化剂, 优化形成 2-乙基己酸铬/2,5-二甲基吡咯/二乙基氯化铝/三乙基铝催化剂体系, 反应得到占比 93.8% 的 1-己烯, 并将该技术推向工业化. 2002 年, 英国石油(BP)公司 Wass 等^[6]发现三氯化铬/磷氮磷(PNP)配体/甲基铝氧烷(MAO)体系也能高效地催化乙烯三聚, 生成近 90% 的 1-己烯. 2004 年, Sasol 技术公司的研究人员^[7]在英国石油公司的研究基础上, 对磷氮磷配体进行改进, 催化体系催化乙烯三聚联四聚, 生成 67.5% 1-辛烯和 22.7% 1-己烯, 目前该技术也正推向工业化. 2010 年 Gambarotta 等^[8]报道采用 $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R})\text{PPh}_2$ ($n=2$, $\text{R}=\text{Me}$; $n=3$, $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$) 配体/三氯化铬/甲基铝氧烷体系催化乙烯四聚, 1-辛烯选择性高达 91.0%, 但是活性不高.

目前的研究表明 PNP 配体是一种优异的配体. 以 PNP 为骨架, 改变 P 和 N 原子上的取代基, 可以影响金属铬中心的电子和立体空间环境, 因而调控催化行为和结果^[9]. PNP 配体的结构通式如图 1 所示, 本研究小组以及其他课题组^[1,10]也对其与铬组成的催化体系进行了综述. P 原子上取代基变换的研究已经报道很多, 相比较而言 N 原子上的取代基变换研究尚有待深入. 取代基中含有电子给体的原子, 这些原子易与铬中心发生电子给体-受体(Donor-Acceptor)作用. 如图 2 所示, 目前报道的 N 原子上含有烷氧基团的 PNP 配体 A~D 由 Bercaw 课题组研究, 其与 CrCl_3 和 MAO 组成的催化体系催化乙烯得到 C_6 组分在 45%~66% 范围内, C_8 组分在 16%~34% 内变化. 取代基上给电子基团的长度和刚性影响到氧原子和铬中心的作用, 因而影响到催化过程中 CrC_6 和 CrC_8 环中间体的形成以及协同的 3,7-H 和 3,9-H 迁移, 最后还原消除生成 1-己烯和 1-辛烯^[11].

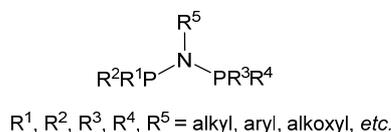


图 1 PNP 配体的结构通式

Figure 1 General formula of the PNP ligands

我们在这里报道一种 N 原子上连接四氢糠基的 PNP 配体(如图 2 中的 E), 这是一种新的 PNP 配体. 以 E/ CrCl_3 /MAO 组成的体系催化乙烯生成 1-辛烯为主要产物(C_8 组分为 65.5%, 其中 1- C_8 占 96.1%), 并含有 1-己烯(C_6 组分为 20.3%, 其中 1- C_6 占 42.2%), 这些结果与 Bercaw 课题组的结果有很大差异. 本文将详细报道目

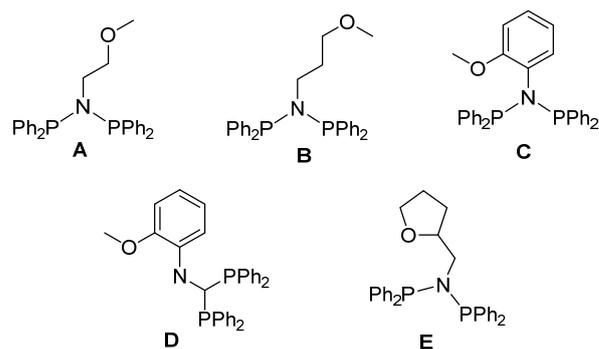


图 2 N 原子上含有醚基和酚氧烷基的 PNP 配体 A~D 和 N 原子上含四氢糠基的配体 E

Figure 2 Diphosphinoamine ligands containing the *N*-ether or *N*-phenolic alkyl group for A~D and the *N*-tetrahydrofurfuryl group for E

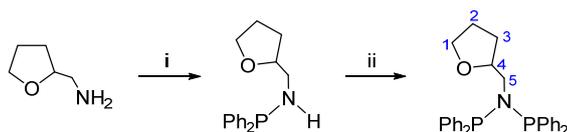
标配体及其铬配合物的合成、表征, 以及催化性能, 并进一步考察 N 原子上四氢糠基的电子和空间位阻效应的影响.

1 结果与讨论

1.1 PNP 配体 E 的制备

以伯胺为前驱体合成 PNP 配体主要有两种方法: 一种是以路易斯碱如中性有机胺为 HCl 分子的络合剂, 在反应过程中形成 $[\text{R}_3\text{NH}]^+\text{Cl}^-$ 盐从有机溶剂中析出, 促进伯胺直接与两分子的二取代膦氯化物反应的动力学转化, 生成目标配体; 另一种则是形成胺基锂与二取代膦氯化物发生盐消除反应, 因为含两个胺基质子, 所以反应需要两次盐消除, 其中中间产物为单膦基取代的胺, 可分离也可以不分离^[10]. 我们以 *N*-四氢糠基伯胺 $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCH}_2\text{NH}_2$ 为原料, 先采取第一种合成方法, 但是没有成功. 很可能是由于四氢糠基的电子特性, 使得胺基质子的反应性受到影响. 紧接着尝试第二种方法. 最初我们采用一锅进行的方法, 即两次形成的胺基锂盐不从溶液中分离出来, 直接与二苯基膦氯化物 Ph_2PCl 发生盐消除反应, 但是得到的配体产率非常低. 于是我们对这种方法进行改进, 即将伯胺与丁基锂 $n\text{-BuLi}$ 反应后生成的胺基锂 $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCH}_2\text{NHLi}$ 分离出来, 再与 Ph_2PCl 反应生成 $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2$. 该化合物可以不用分离, 但是其进一步与 $n\text{-BuLi}$ 生成的 $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2\text{Li}$ 需要再次分离, 然后与 Ph_2PCl 反应得到配体 E, 这样总的产率高达 70%. 整个反应过程如 Scheme 1 所示. 有文献报道使用该方法可能会导致产物重排, 生成类似 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}(\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_7)$ 的化合物^[12], 但是实验证明, 改进后的方法能够成功地获得目标配体 E. 化合物 E 的熔点经测试为 78°C , 说明该化合物具有很好的热稳定性. 该化合物也通过 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、 ^{13}C -

DEPT90、 ^{13}C -HSQCETGP 谱以及 ^{31}P NMR 谱图证实, 其 C、H、N 元素组成经元素分析确认. ^{31}P NMR 仅在 δ 63.86 处出现一个单峰, 说明不存在重排产物. 在 ^1H NMR 中, 胺氢质子的宽峰消失, 说明其完全被磷基取代. 在 δ 1.03~1.07 (m, 1H) 和 1.41~1.44 (m, 1H) 的共振吸收峰可以指认为 ^3C 位上的两个质子, 在 δ 1.20~1.30 (m, 2H) 和 3.86 (m, 1H) 的峰分别指认为 ^2C 和 ^4C 位上的质子, 在 δ 3.33~3.46 (m, 3H) 和 3.61~3.66 (m, 1H) 的峰为 ^1C 和 ^5C 位上的质子, 相应的这些碳原子的共振吸收峰也可以一一确定.



Reagents and conditions: (i) *n*-BuLi, *n*-hexane, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ~ r.t.; (2) $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ~ r.t. (ii) (1) *n*-BuLi, toluene, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ~ r.t.; (2) $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ~ r.t.

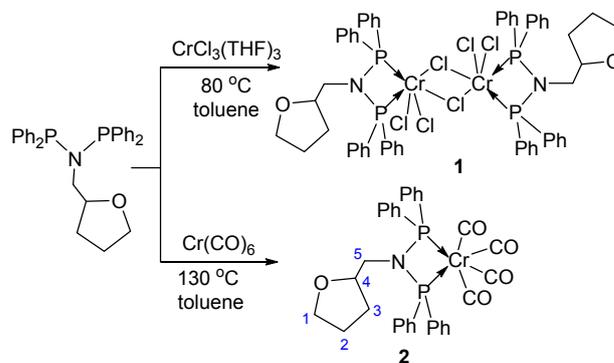
图式 1 两步法反应合成配体 E

Scheme 1 Synthesis of ligand E by the two-step salt elimination reactions

1.2 铬配合物的合成

我们采用两种金属铬前驱体 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 来分别合成 *N*-四氢糠基 PNP 配体铬化合物. 以甲苯作溶剂, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 和 E 的反应需要在加热下 ($80\text{ }^\circ\text{C}$) 进行. 可以观察到反应溶液逐渐变为蓝色, 同时产物 1 也在反应的过程中从溶液中析出, 反应 12 h 后收集得到 94% 产率的蓝色固体. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和 E 的反应需要在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 加热下进行. 相比于 1, 产物 2 在甲苯中有很好的溶解度, 最后通过移走溶剂并在正己烷的洗涤后得到 85% 产率的黄色固体, 反应式如 Scheme 2 所示. 熔点测试给出化合物 1 的熔点为 $211\text{ }^\circ\text{C}$, 而化合物 2 的熔点为 $217\text{ }^\circ\text{C}$. 这两个化合物在惰性气氛下 (N_2) 都具有很好的热稳定性; 而在空气气氛下, 化合物 1 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以内稳定性良好 (TGA 谱图见辅助材料图 S10), 化合物 2 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以内稳定性良好 (TGA 谱图见辅助材料图 S11). C、H、N 元素分析揭示这两个化合物的组成与 Scheme 2 中的结构相符. 配合物 1 中的铬为三价, 整个化合物具顺磁性, 因而该化合物无法用 NMR 谱确认, 试图培养其单晶进行 X 射线结构解析, 但是没有成功. 我们推测化合物 1 可能是二聚体结构, 通过氯离子桥联, 满足铬中心六配位的稳定配位几何. 一些文献也报道类似的化合物是二聚体结构^[7,11]. 但是也不能排除单体结构, 因为四氢糠基上的氧原子有可能与铬中心配位. 化合物 2 中的铬为零价, 不具有顺磁性. 该化合物可以进一步通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{13}C -DEPT90、 ^{13}C -HSQCETGP 谱以及 ^{31}P NMR 谱图证实. ^{31}P NMR 显示化学位移位于 δ 116.00, 与配体 E 的相比明显向低场偏移. 因此, 可以

推测磷原子上的孤对电子向铬中心偏移, 与铬形成配位键. ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱清楚地看到 *N*-四氢糠基 PNP 配体的存在. ^{13}C NMR 还显示 CO 的化学位移在 δ 136.24~136.86 (m) 处, 同时 IR 谱证实 $\text{C}\equiv\text{O}$ 键的伸缩振动, 振动频率位于常规的 1872、1907、1910 和 2004 cm^{-1} 处. 这些数据可以与其它 PNP 配体配位的铬羰基化合物相类比^[12].



图式 2 化合物 1 和 2 的合成

Scheme 2 Synthesis of complexes 1 and 2

通过重结晶, 我们成功地得到了化合物 2 的单晶, 并进行了 X 射线的衍射测试. 结构分析确认该化合物呈单核状态, PNP 配体与铬螯合配位, 同时铬中心与四个 CO 分子配位, 形成稳定六配位的畸变八面体配位几何. 晶体结构数据如表 2 所示, 单晶结构见图 3. $\text{P}(1)-\text{Cr}(1)-\text{P}(2)$ 键角为 68.29° , 略大于化合物 $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pr})\text{PPh}_2\text{Cr}(\text{CO})_4]$ 中的 67.9° ^[14] 和化合物 $[\text{CrCl}_2[\text{P}(\text{P}-\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{PPh}_2)](\mu_2\text{-Cl})_2]$ 中的 66.8° ^[11]. $\text{P}(1)-\text{Cr}(1)-\text{P}(2)$ 平面与 $\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{P}(2)$ 平面所成二面角仅 3.46° , 表明 $\text{P}(1)-\text{Cr}(1)-\text{P}(2)-\text{N}(1)$ 四元环基本上共面.

1.3 乙烯齐聚

采用 MAO 或其它助催化剂, 我们系统地研究了配合物 1、2 以及 E 和金属铬化合物 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (acac 为乙酰丙酮配体)、 $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ 原位组成的催化体系催化乙烯齐聚的性能. 为了阐明配体的作用, 首先进行了三组空白对照实验, 即只用铬源和助催化剂 MAO 组成的体系, 结果发现在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、4.0 MPa 乙烯压力、甲苯溶剂、750 倍 MAO 中, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 和 $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ 都只有很低的催化活性 [0.7、0.7、0.6 kg (PE)/g (Cr)·h, 表 1, Entries 1~3], 并且只生成聚合物. 该结果与我们以前报道的结果类似^[15]. 当加入配体 E 后, 在相同条件下, 三种铬源的反应活性分别提高至 13.0、6.5、2.2 kg (product)/g (Cr)·h (Entries 4~6), 产物以齐聚物为主, C_8 组分分别占 61.7% ($1-\text{C}_8$ 的选择性为 96.0%)、65.5% ($1-\text{C}_8$ 的选择性为 96.1%)、60.1% ($1-\text{C}_8$ 的选择性为 89.7%); C_6 组分分别占 23.9% ($1-\text{C}_6$ 的选择

表 1 1/MAO, 2/Ag[Al(OC(CF₃)₃)₄]/TEA 和 E/Cr/MAO 催化乙烯齐聚的结果^a
Table 1 Ethylene oligomerization results catalyzed by 1/MAO, 2/Ag[Al(OC(CF₃)₃)₄]/TEA, and E/Cr/MAO

Entry	Cat.	Al : Cr	<i>p</i> /MPa	<i>T</i> /°C	Run time/min	Act. ^b	PE ^c /wt%	Oligomer distribution ^d /wt%		
								C ₆ (1-C ₆)	C ₈ (1-C ₈)	C ₁₀₊
1	CrCl ₃ (THF) ₃	750	4.0	35	30	0.7	100	—	—	—
2	Cr(acac) ₃	750	4.0	35	30	0.7	100	—	—	—
3	CrCl ₂ (THF) ₂	750	4.0	35	30	0.6	100	—	—	—
4	E/CrCl ₃ (THF) ₃	750	4.0	35	30	13.0	28.8	23.9 (45.5)	61.7 (96.0)	14.4
5	E/Cr(acac) ₃	750	4.0	35	30	6.5	46.4	20.3 (42.2)	65.5 (96.1)	14.2
6	E/CrCl ₂ (THF) ₂	750	4.0	35	30	2.2	39.3	29.9 (54.5)	60.1 (89.7)	10.0
7	1	750	4.0	35	30	13.5	27.1	22.6 (43.9)	63.3 (95.8)	14.1
8	1	600	4.0	35	30	13.7	16.7	20.5 (55.3)	63.5 (96.3)	16.0
9	1	500	4.0	35	30	12.4	19.3	19.8 (59.2)	65.0 (92.7)	15.2
10	1	400	4.0	35	30	4.4	42.1	19.8 (56.4)	56.7 (94.5)	23.5
11	1	600	4.0	28	30	11.7	16.1	13.9 (52.3)	63.8 (96.9)	22.3
12	1	600	4.0	40	30	10.6	51.4	21.8 (51.2)	61.1 (96.8)	17.1
13	1	600	4.0	45	30	12.9	58.3	23.0 (49.7)	60.2 (97.8)	16.8
14	1	600	4.0	50	30	13.8	65.4	24.6 (66.5)	57.7 (98.6)	17.7
15	1	600	3.0	35	30	10.5	18.4	22.6 (54.3)	60.2 (97.5)	17.2
16	1	600	3.5	35	30	11.9	25.2	22.0 (49.6)	61.0 (97.1)	17.0
17	1	600	4.5	35	30	15.9	16.4	17.1 (60.6)	64.8 (98.1)	18.1
18	1	600	4.0	35	60	12.5	18.5	25.5 (51.2)	63.5 (96.0)	11.0
19	1	600	4.0	35	120	11.8	20.8	27.5 (51.6)	61.3 (97.5)	11.2
20	1	600	4.0	35	240	7.8	32.6	28.2 (53.4)	60.5 (96.7)	11.3
21 ^e	1	600	4.0	35	30	15.5	18.6	20.6 (56.2)	63.2 (96.8)	16.2
22 ^f	1	600	4.0	35	30	13.8	16.8	20.8 (54.5)	62.8 (96.5)	16.4
23 ^g	1	600	4.0	35	30	10.5	32.8	32.4 (56.1)	56.7 (95.6)	10.9
24 ^h	1	600	4.0	35	30	13.1	15.0	29.1 (53.5)	59.1 (95.7)	11.8
25 ⁱ	2	500	4.0	35	30	3.4	45.5	36.4 (56.1)	54.7 (100)	9.8

^a Reaction conditions: *n*(Cr)=5 μmol; solvent, toluene, 80 mL; co-catalyst, MAO; stirring speed, 500 r/min. ^b kg (product)/g (Cr)·h. ^c wt% of total product. ^d wt% of liquid products. ^e *n*(Cr)=2 μmol. ^f *n*(Cr)=10 μmol. ^g Solvent, chlorobenzene, 80 mL. ^h Solvent, cyclohexane, 80 mL. ⁱ Conditions: 5.0 μmol of complex 2, 10 μmol of Ag[Al(OC(CF₃)₃)₄], 500 equiv of TEA, 80 mL of chlorobenzene.

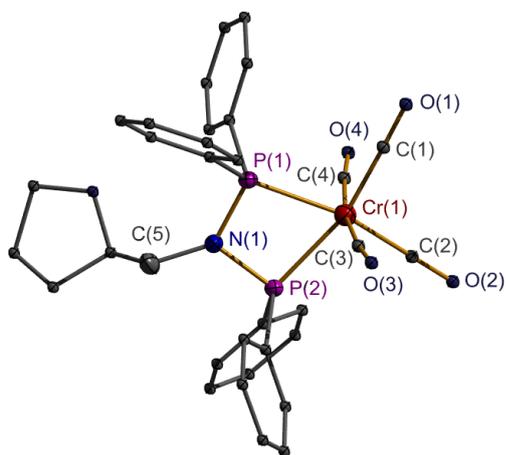


图 3 配合物 2 的晶体结构图及重要的键长和键角参数

Figure 3 X-ray crystal structure of complex 2

Thermal ellipsoids are at 50% probability and hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Cr(1)—P(1), 2.3407(6); Cr(1)—P(2), 2.3462(6); P(1)—N(1), 1.7056(17); P(2)—N(1), 1.7071(17); P(1)—Cr(1)—P(2), 68.29(2); P(1)—N(1)—P(2), 100.86(9); N(1)—P(1)—Cr(1), 95.49(6); N(1)—P(2)—Cr(1), 95.25(6)

性为 45.5%)、20.3% (1-C₆ 的选择性为 42.2%)、29.9% (1-C₆ 的选择性为 54.5%)，其它是 C₁₀₊ 组分。同时，我们

还发现有一定量的聚乙烯(PE)生成，分别占有所有产物的 28.8%、46.4%、39.3%。Bercaw 课题组^[11]报道了 *N*-烷基氧基或 *N*-芳基烷氧基 PNP 配体 A~D 稳定的铬催化体系，在 300 Al/Cr 比、25 °C、100 kPa 乙烯压力下的催化活性只有 0.4~0.9 kg (product)/g (Cr)·h，并且以乙烯三聚为主，C₆ 的选择性为 61%~66%。对比配体 E 与 A~D 的结构发现，氮原子上烷氧取代基环状与非环状的差异，可能是环状取代基减弱了氧原子对铬中心的给电子作用，因而 CrC₈ 中间体的稳定性提高，有利于 C₈ 组分的形成，协同的 3,9-H 迁移导致选择性生成 1-C₈ 为主导产物。这些结果表明，PNP 配体配位稳定铬中心有利于提高反应的催化活性，同时也诱导产物发生根本性的改变。

我们也发现对于同一种配体 E，不同的铬源催化活性以及产物的选择性略有不同。PNP 配体对铬中心的配位稳定作用也基本上被认同，那么不同的铬源意味着在 MAO 的作用下可能形成相同的活性中心，但是活化诱导期应该不同。这可能是导致催化结果有所差异的原因^[16]。此外，产物中不但包含齐聚物，也包含聚合物。我们以前探讨过同一种 NNP 配体稳定的不同价态的铬

表 2 配合物 2 的晶体结构数据
Table 2 Crystallographic data for complex 2

Parameter	Value
Formula	C ₃₃ H ₂₉ CrNO ₅ P ₂
M _r	633.51
Cryst syst.	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
a/Å	11.3439(3)
b/Å	19.3338(5)
c/Å	14.0390(4)
α/(°)	90
β/(°)	94.106(2)
γ/(°)	90
V/Å ³	3071.14(14)
Z	4
ρ _{calcd} /(g·cm ⁻³)	1.370
μ/mm ⁻¹	0.518
F(000)	1312
Crystal size/mm ³	0.40×0.40×0.30
θ range/(°)	3.07~26.00
Index ranges	-13≤h≤9 -23≤k≤17 -17≤l≤14
Collected data	13961
Unique data	6015 (R _{int} =0.0296)
Completeness to θ (%)	99.8
Data/restraints/params	6015/422/434
GOF on F ²	1.022
Final R indices [I>2(I)]	R ₁ =0.0404 wR ₂ =0.0865
R indices (all data)	R ₁ =0.0525 wR ₂ =0.0909
Largest diff peak/hole (e·Å ⁻³)	0.336/-0.355

^aAll data were collected at 173(2) K using Mo K_α (λ=0.71073 Å) radiation. R₁=Σ(|F_o|-|F_c||)/Σ|F_o|, wR₂=[Σw(F_o²-F_c²)²/Σw(F_o²)]^{1/2}, GOF=[Σw(F_o²-F_c²)²/(N_o-N_p)]^{1/2}.

中心会形成不同的结构,因而会给出齐聚和聚合两种不同的结果^[15].但是本文的 PNP 配体 **E** 也与不同价态的铬源组合[如 CrCl₃(THF)₃与 CrCl₂(THF)₂],两种结果都出现,只是数值大小有差异.显然在各自的体系中均会形成不同结构的活性中心,来引发行行为相差很大的齐聚和聚合行为.

我们进一步以配合物 **1** 为催化剂,控制几乎相同的反应组成和条件,得到的结果与 CrCl₃(THF)₃/**E** 非常接近(Entry 7).这点可以理性地解释 **E** 配体的稳定作用,并且形成相同的反应活性中心.当然应该包含两种,一种引发乙烯齐聚,另一种则引发聚合.

选择化合物 **1**,详细地研究了 MAO 量、反应温度、乙烯压力、催化反应时间、催化剂浓度和溶剂对催化性能的影响.

首先,保持温度、乙烯压力和反应时间不变,当

Al/Cr 比由 750 降至 600 以及 500 时,催化活性略有降低,产物组成变化不大(Entries 8, 9);当进一步降至 400 时,反应活性急剧降低(约 3 倍),同时 C₈ 组分减少 8 个百分点, C₁₀₊ 组分增加 8 个百分点, PE 量增加 22 个百分点(Entry 10).众所周知,助催化剂 MAO 对反应体系的净化、活性中心的产生以及乙烯聚合过程中的链转移起着决定性的作用.过少的量可能会导致两种催化活性中心量的变化.因此,MAO 的最佳使用量在 500 比例为佳.

其次,固定 Al/Cr 比为 600、乙烯压力为 4.0 MPa、反应时间仍为 30 min,随着温度从 35 °C 升高至 40、45、50 °C 时,催化活性变化不大,在 10.6~13.8 kg (product)/g (Cr)·h 间变化(表 1, Entries 8, 12~14);C₈ 组分选择性略有降低,而 C₆ 组分选择性略有升高,但是 PE 量与 Entry 8 相比从 16.7% 增加至 51.4%、58.3%、65.4%.当温度降低至 28 °C 时,PE 的比例略有降低(16.1%).反应温度升高,分子运动加剧,反应活性应该明显增加.但是该体系促进了聚合反应.要保持齐聚反应性,该体系的反应温度应控制在 35 °C.

再次,保持 Al/Cr 比为 600、温度为 35 °C、反应时间为 30 min,增大乙烯压力至 4.5 MPa,催化活性和 C₈ 组分的选择性均有提高,而 C₆ 的选择性降低,PE 量几乎不变(Entry 17).当降低压力至 3.5、3.0 MPa 时,活性少许降低,PE 增加少许,齐聚物组分选择性变化很小(Entries 15, 16).乙烯压力升高,乙烯在甲苯中的溶解度逐渐增大,有利于提高乙烯分子对 CrC₆ 中间体的配位插入速率,从而提高了催化活性和 C₈ 组分的选择性.

当选择 Al/Cr 为 600、反应温度为 35 °C、乙烯压力为 4.0 MPa 时,反应时间从 30 min 延长至 60、120 min,催化反应活性略有降低,C₆ 组分增大 5% 和 7%,其它也变化不大(Entries 18, 19);但是再延长至 240 min 时,反应活性降低近一半,但是 PE 量增加约 16% (Entry 20).在该反应条件下,控制时间为 30 min,当催化剂量由 5 μmol (Entry 8) 降至 2 μmol,表现催化反应活性略有提高,但 C₆ 和 C₈ 组分的比例变化很小(Entry 21);而将催化剂量由 5 μmol 升高至 10 μmol,催化反应活性和各组分选择性基本保持不变(Entry 22).此外,溶剂对催化反应活性和产物选择性都有一定的影响.相比于甲苯,以氯苯作溶剂,催化反应活性明显降低,产物中 C₆ 组分增加了 12%,而 C₈ 组分降低了约 7%,PE 比例明显升高(Entry 23);以环己烷为溶剂,C₆ 组分增大约 9%,C₈ 组分降低约 4%,其它变化不大(Entry 24).这些结果表明该催化剂体系可以在一定时间内保持反应活性(如延长至 120 min),但过长会引起活性降低.该体系选择甲苯溶剂为佳,其它溶剂如氯苯或环己烷会引起活性降低或 1-C₈ 组分的减少.

PNP 配位的羰基铬化合物的催化活性通常都不高, 该化合物往往需要特殊的处理, 一般需要先加入氧化剂将其氧化升高氧化态, 然后再加入助剂活化^[13,17]. 其活性中心形成机理也非常复杂. 在经过系列考察发现, 配合物 **2** 在氧化剂 $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ 的作用以及进一步三乙基铝的活化下, 催化乙烯齐聚生成 C_8 组分 54.7% ($1-\text{C}_8$ 的选择性为 100%)、 C_6 组分 36.4% ($1-\text{C}_6$ 的选择性为 56.1%)、 C_{10+} 组分 9.8%; 同时得到 PE 45.5%. 但是反应活性较低, 为 3.4 kg (product)/g (Cr)·h (Entry 25).

2 结论

在本文中, 成功地合成了一种新型的 *N*-四氢糠基 PNP 配体 **E**, 该化合物需要通过胺基锂盐分离的特殊步骤来合成. 进一步制备了两种铬配合物 [$\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_7)\text{PPh}_2$] $\text{CrCl}_2(\mu-\text{Cl})_2$ (**1**) 和 [$\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_7)\text{PPh}_2$]- $\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**2**), 并对这两种化合物进行了详细的表征. 基于铬六配位的稳定配位几何, 推测化合物 **1** 为以氯离子为桥联的二聚体. 在助催化剂 MAO 的作用下, 考察了 **1**、**2** 以及 **E** 和金属铬化合物 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 、 $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 原位组成的催化体系催化乙烯齐聚和聚合的性能. 控制 Al/Cr 比为 600、温度 35 °C、乙烯压力 4.5 MPa 时, 化合物 **1** 的催化活性可达 15.9 kg (product)/g (Cr)·h, 且以 63.6% 的选择性生成 1-辛烯和 10% 的选择性生成 1-己烯, 聚合物的量为 16.4%.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有涉及水氧敏感化合物的实验操作均采用 Schlenk 技术或在充满氩气的手套箱中进行. 溶剂四氢呋喃、甲苯和正己烷都是经过钠丝预干燥, 然后利用钠钾合金/二苯甲酮回流, 显蓝紫色后蒸馏使用. 氯苯和环己烷是先用氯化钙处理, 然后重蒸使用. C_6D_6 经钠钾合金干燥后使用, CDCl_3 则是用氯化钙处理后使用. 试剂四氢糠胺、二苯基氯化磷、正丁基锂、甲基铝氧烷 (MAO)(10% 的甲苯溶液)、无水 CrCl_3 、无水 CrCl_2 、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 均是购买于百灵威试剂公司. 前驱体 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ ^[18]、 $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ ^[18]、 $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ ^[19] 均是采用文献方法制得.

^1H NMR (500 MHz)、 ^{13}C NMR (125 MHz) 和 ^{31}P NMR (202 MHz) 是在 Bruker Avance II 500 MHz 核磁共振仪上测试, 熔点在 Büchi B-540 型显微熔点仪上测试; 红外光谱在 Nicolet FT-IR330 光谱仪上测试; 元素分析使用 Vario ELIII 元素分析仪, 进行 CHN 含量测试; 热重分析在 NETZSCH STA 409 PC/PG 仪器上测试.

齐聚产物通过海欣 GC-950 气相色谱仪进行定性定量分析. 色谱柱型号: Agilent Technologies, Inc19091Z-

236 HP-1, 60 m×0.25 mm, 中性氧化铝柱. 分析条件: 柱温采取程序升温, 初始温度 35 °C, 初温时间 10 min, 升温速率 10 °C/min, 终止温度 280 °C, 汽化室和检测器温度均为 280 °C.

3.2 实验方法

3.2.1 PNP 配体 **E** 的制备

准确称取四氢糠胺 (2.8 mL, 26 mmol) 溶于 60 mL 正己烷中. 当冷却至 -20 °C 时, 缓慢滴加 *n*-BuLi (11.5 mL, 2.4 mol·L⁻¹, 28 mmol). 滴加完毕后自然升至室温, 并继续反应 6 h. 反应结束后过滤收集白色固体四氢糠胺锂盐, 用正己烷 (10 mL) 洗涤、干燥, 称量为 2.72 g. 将该锂盐重新置于 60 mL 正己烷中, 冷却至 -20 °C 时缓慢滴加二苯基氯化磷 (4.6 mL, 25.4 mmol), 滴加完毕后自然升至室温继续反应 12 h. 反应结束后过滤除去白色沉淀, 收集生成 *N*-二苯基磷基四氢糠胺的滤液. 再经过上述 *n*-BuLi 脱质子反应以及随后与二苯基氯化磷的脱 LiCl 的盐消除反应, 最后得到 $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_7)\text{PPh}_2$ (**E**), 白色固体, 产量为 8.50 g, 产率为 70%. m.p. 78 °C; ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 1.03~1.07 (m, 1H, $^3\text{CH}_2$), 1.20~1.30 (m, 2H, $^2\text{CH}_2$), 1.41~1.44 (m, 1H, $^3\text{CH}_2$), 3.33~3.46 (m, 3H) ($^1\text{CH}_2$, N^5CH_2), 3.61~3.66 (m, 1H, N^5CH_2), 3.86 (m, 1H, ^4CH), 7.06~7.66 (m, 20H, C_6H_5); ^{31}P NMR (202 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 63.86; ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 25.40 ($^2\text{CH}_2$), 29.09 ($^3\text{CH}_2$), 57.15 (N^5CH_2), 67.02 ($^1\text{CH}_2$), 78.33 (^4CHO), 128.54 (d, $J_{\text{PC}}=31.7$ Hz), 133.17 (dd, $J_{\text{PC}}=62.3$, 21.2 Hz), 140.19 (dd, $J_{\text{PC}}=26.9$, 11.1 Hz, C_6H_5), 222.49, 228.41 (CO). Anal. calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NOP}_2$: C 74.19, H 6.23, N 2.98; found C 74.39, H 6.56, N 3.23.

3.2.2 配合物 **1** 和 **2** 的合成

准确称取配体 **E** (0.55 g, 1.18 mmol) 和 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0.41 g, 1.10 mmol), 溶于 50 mL 甲苯中, 加热至 80 °C 搅拌 12 h. 反应结束后冷至室温, 得到蓝色悬浊液, 过滤收集蓝紫色固体, 用正己烷洗涤, 然后干燥、称重, 得 [$\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_7)\text{PPh}_2$] $\text{CrCl}_2(\mu-\text{Cl})_2$ (**1**) 0.65 g, 产率为 94%. m.p. 211 °C. Anal. calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Cl}_6$ - Cr_2 : C 55.48, H 4.66, N 2.23; found C 55.26, H 4.52, N 2.05.

准确称取配体 **E** (0.56 g, 1.18 mmol) 和 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (0.48 g, 2.2 mmol) 于 100 mL Schlenk 瓶中, 加入 80 mL 甲苯, 加热至 130 °C 回流 72 h. 反应结束后冷至室温, 过滤除去不溶物, 滤液通过减压法除去溶剂, 得到黄色固体, 用正己烷洗涤, 然后真空干燥, 得到 [$\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_7)\text{PPh}_2$] $\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**2**) 0.54 g, 产率为 85%. m.p. 217 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 0.87~0.91

(m, 1H, $^3\text{CH}_2$), 1.48~1.61 (m, 3H, $^2\text{CH}_2$), 2.82~3.00 (m, 2H, N^5CH_2), 3.37~3.57 (m, 2H, $^1\text{CH}_2$), 3.71~3.76 (m, 1H, ^4CH), 7.47~7.61 (m, 20H, C_6H_5); ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 116.00; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 25.02 ($^2\text{CH}_2$), 29.07 ($^3\text{CH}_2$), 54.68 (N^5CH_2), 67.62 ($^1\text{CH}_2$), 76.53 (^4CH), 128.31~132.13 (m, C_6H_5), 136.24~136.86 (m, CO); IR (KBr) ν : 1872 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1907 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 2004 ($\text{C}\equiv\text{O}$) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{P}_2\text{Cr}$: C 62.56, H 4.61, N 2.21; found C 62.43, H 4.69, N 2.35.

3.2.3 单晶的培养与测试

适合于 X 射线单晶衍射的化合物 **2**, 通过如下操作培养单晶: 将 **2** 的甲苯溶液上层铺上一层正己烷, 然后置于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下. 正己烷向甲苯溶液中缓慢扩散, 三天后析出黄色晶体.

化合物 **2** 的衍射数据在 Oxford Gemini S Ultra 单晶 X-射线衍射仪上收集. 在 173(2) K 温度下, 用石墨单色器单色化的 $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda=0.71073\text{ \AA}$) 射线, 采用 ω - 2θ 扫描方式收集衍射数据. 分子结构中的非氢原子采用直接法由 SHELX-97 程序^[20]解出, 氢原子由理论计算模型加上. 晶体数据在剑桥数据库存放, 编号为 CCDC 1533644.

3.2.4 聚合操作方法

将高压釜安装好, 预热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 真空干燥 1 h, 经氮气置换三次后充入乙烯, 并配置循环水冷却, 降至设定温度. 在手套箱中, 称取一定量的催化剂, 溶于溶剂中, 搅拌 5 min, 置于注射器中, 密封好, 移出手套箱. 然后分别将溶剂、助剂、催化剂溶液依次在乙烯气流下注入反应釜中, 设定反应温度、压力以及搅拌速度和时间, 开始反应. 反应结束后, 停止通入乙烯, 使用低温循环水泵将反应釜降温至 $5\text{ }^\circ\text{C}$, 缓缓卸压后, 将反应后的产物倾入含质量分数为 10% 的盐酸酸化的乙醇溶液中, 再加水 100 mL. 通过萃取收集有机组分, 经无水硫酸钠干燥后称量; 聚合物固体产物经过滤收集, 并于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥至恒重, 称量. 有机组分加入内标物正庚烷, 注入 GC-FID 中分析, 得到色谱图, 通过与标准样品色谱图比较, 给出定量分析结果.

辅助材料(Supporting Information) 配体 **E** 和化合物 **2** 的核磁谱图, 化合物 **1** 和 **2** 的热重分析谱图, 以及代表性的齐聚产物气相色谱分析图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2321.
(b) Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M. *Morgan, D. H. J. Or-*

- ganomet. Chem.* **2004**, *689*, 3641.
(c) Agapie, T. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 861.
(d) Qian, B. Z. *Petrochem. Ind. Technol.* **2011**, *18*, 58 (in Chinese). (钱伯章, 石化技术, **2011**, *18*, 58.)
[2] (a) Lappin, G. *Butene-1 and Other LLDPE Comonomers*, Chem SysSystems, Inc, New York, **1986**.
(b) Sausser, J. *Alpha-olefins Applications Handbook*, Marcel Dekker, New York, **1989**.
(c) Britovsek, G. J. P.; Bruse, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
(d) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
(e) Brookhart, B. L.; Small, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.
[3] Robert, M. M.; Albans, S. *US 3300458*, **1967** [*Chem. Abstr.* **1967**, *66*, 66008].
[4] Manyik, R. M.; Walker, W. E.; Wilson, T. P. *J. Catal.* **1977**, *47*, 197.
[5] Freeman, J. W.; Buster, J. L.; Knudsen, R. D. Phillips Petroleum Company, *US 5856257*, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 95984].
[6] Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass, D. F. *Chem. Commun.* **2002**, 858.
[7] Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M.; Slawin, A. M. Z.; Wasserscheid, P.; Kuhlmann, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14712.
[8] (a) Shaikh, Y.; Albahily, K.; Sutcliffe, M.; Fomitcheva, V.; Gamba-rotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1366.
[9] (a) Jiang, T.; Ning, Y. N.; Zhang, B. J.; Li, J. Z.; Wang, G.; Yi, J. J.; Huang, Q. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *259*, 161.
(b) Jiang, T.; Zhang, S.; Jiang, X. L.; Yang, C. F.; Niu, B.; Ning, Y. N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *279*, 90.
(c) Jiang, T.; Tao, Y. Q.; Gao, X. L.; Mao, G. L.; Chen, H. X.; Chen, C. G.; Ning, Y. N. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*, 1510.
(d) Zhang, J.; Wang, X.; Zhang, X.; Wu, W.; Zhang, G.; Xu, S.; Shi, M. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2311.
[10] Liu, R.; Xiao, S.; Zhong, X.; Cao, Y.; Liang, S.; Liu, Z.; Ye, X.; Shen, A.; Zhu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1861 (in Chinese).
[11] Elowe, P. R.; McCann, C.; Pringle, P. G.; Spitzmesser, S. K.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2006**, *25*, 5255.
[12] Maumela, M.; Blann, K.; de Bod, H. T.; Dixon, J.; Gabrielli, W.; Williams, D. B. *Synthesis* **2007**, 3863.
[13] Dulai, A.; de Bod, H. T.; Hanton, M. J.; Smith, D. M.; Downing, S.; Mansell, S. M.; Wass, D. F. *Organometallics* **2009**, *28*, 4613.
[14] Rucklidge, A. J.; McGuinness, D. S.; Tooze, R. P.; Slawin, A. M. Z.; Pelletier, J. D. A.; Hanton, M. J.; Webb, P. B. *Organometallics* **2007**, *26*, 2782.
[15] Liu, R.; Zhu, K. T.; Zhong, X. H.; Li, J. C.; Liu, Z. Y.; Chen, S. B.; Zhu, H. P. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17020.
[16] (a) Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M. J. *Chem. Commun.* **2005**, 620.
(b) Blann, K.; Bollmann, A.; DeBod, H.; Dixon, J.; Killian, E.; Nongodlwana, P.; Maumela, M.; Maumela, H.; McConnell, A.; Morgan, D. J. *Catal.* **2007**, *249*, 244.
(c) Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S. *Chem. Commun.* **2005**, 622.
[17] Dulai, A.; McMullin, C. L.; Tenza, K.; Wass, D. F. *Organometallics* **2011**, *30*, 935.
[18] Herwig, W.; Zeiss, H. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1404.
[19] Carter, E.; Cavell, K. J.; Gabrielli, W. F.; Hanton, M. J.; Hallett, A. J.; McDyre, L.; Platts, J. A.; Smith, D. M.; Murphy, D. M. *Organometallics* **2013**, *32*, 1924.
[20] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.

(Li, L.; Fan, Y.)