[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01J 31/18
B01J 31/24
C07C 2/32
C07C 1/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410102566.1

[43] 公开日 2005 年 8 月 10 日

[11] 公开号 CN 1651142A

[22] 申请日 2004.12.27
[21] 申请号 200410102566.1
[71] 申请人 中国石油大庆石化分公司研究院
地址 163714 黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯
共同申请人 姜 涛
[72] 发明人 张宝军 姜 涛 王斯晗 宁英男
曲家波 匡洞庭 陈洪侠 孙淑坤
邢立华 孙永成 韩云光 李玉龙
袁宗胜 陈 谦 韩雪梅 黄付玲
刘 龙 杜 海 曾群英 谢明和
李建忠 王 刚

[74] 专利代理机构 北京三高永信知识产权代理有限责任公司
代理人 何文彬

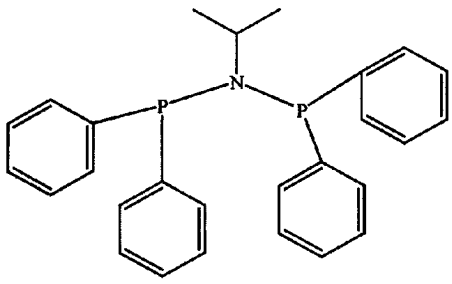
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于乙烯齐聚的催化剂组分、制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明涉及用于乙烯齐聚的催化剂组分、制备方法及其应用；催化剂组分包含一种含杂原子的配体(a)、一种过渡金属化合物(b)、一种有机金属化合物活化剂(c)以及一种含/不含促进剂(d)组成的三或四个组份的催化体系，关于催化剂详细组分、制备方法及其应用见说明书。本发明优点：催化活性高，产物中 $C_6 \sim C_8$ 线性 α－烯烃的质量百分含量 >90%，C_8 线性 α－烯烃的质量百分含量 >60%，催化剂合成简单、成本低、催化剂寿命长等特点。

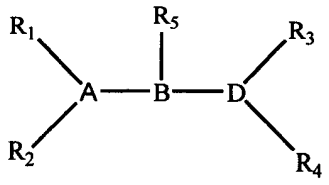
实施例 1(a)的结构式：



ISSN1008-4274

1、用于乙烯齐聚的催化剂组分，其特征在于包含一种含杂原子的配体(a)、一种过渡金属化合物(b)、一种有机金属化合物活化剂(c)以及一种含/不含促进剂(d)组成的三或四个组份的催化体系。

2、按照权利要求 1 的催化剂组分，其特征在于所述的含杂原子的配体(a)是符合下列通式(I)所示的化合物：



（Ⅰ）

其中，基团 A 和 D，相同或不同，可以选自含有磷、氮、硫原子的基团；B 为一连接基团或单个原子，可以选自 C、N、P 原子；也可以选自烃基及其衍生物、芳基及其衍生物；R_5 可以选自氢、直链或支链的烷基；也可以选自单环及多环芳基及其衍生物；也可以选自卤素原子；R_1、R_2、R_3、R_4 可以选自苯基、取代苯基及其衍生物。

3、按照权利要求 1 的催化剂组分，其特征在于所述的含杂原子的配体(a)，也可以是含两个或多个符合通式(I)所示结构单元通过基团或化学键连接起来形成的新化合物。

4、按照权利要求 1 的催化剂组分，其特征在于，所说的过渡金属化合物(b)是铬、钼、钨、钛、钽、钒、锆、铁、镍、钯的化合物。

5、按照权利要求 1 的催化剂组分，其特征在于，所说的有机金属化合物活化剂(c)是烷基铝化合物、铝氧烷化合物、有机硼化合物、有机盐、无机酸及无机盐。也可以是它们中的一种或几种的混合物。

6、按照权利要求 1 的催化剂组分，其特征在于，所述的促进剂(d)是一种在芳环上至少含有一个被至少二个卤素原子在α-位取代的烷基的卤代烷基取代的芳烃或卤代芳烃化合物。

7、按照权利要求 1 的催化剂组分，其特征在于所述的催化剂中，包含的组分(a)、(b)、(c)和(d)的摩尔比为(a)：(b)：(c)：(d)=1:0.5~100：0.1~5000：0~500。

8、一种按照权利要求 1 催化剂组分的制备方法，其特征在于将 (a)、

(b)、(c)、(d)组成的三或四个组份，预先混合；或可以直接加入到反应体系中进行原位合成。

9、一种按照权利要求 1 所述的催化剂组分用于乙烯齐聚，反应在隋性溶剂中进行，可选自烷烃、芳烃、烯烃、离子液体；反应的温度 0℃~200℃，反应压力 0.1MPa~20MPa，制得乙烯齐聚产物。

用于乙烯齐聚的催化剂组分、制备方法及其应用

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃齐聚，特别是涉及烯烃四聚的催化剂组分、制备方法及其应用。

技术背景

众所周知，辛烯-1、已烯-1 等线性 α-烯烃是重要的化工产品和中间体，广泛用于聚乙烯共聚单体、增塑剂醇、香精香料、合成润滑油及油品添加剂等领域。辛烯-1、已烯-1 用做共聚单体可明显改善聚乙烯的密度，提高其抗撕裂和拉伸强度等机械性能。用做增塑剂醇时，可以使聚乙烯制品的低温柔软性、加工性、室外耐候性更好，尤其适用于制造电缆电线、汽车配件或装饰件等。

尽管辛烯-1 在化学工业中具有重要的应用价值，但目前还没有乙烯四聚高选择性合成辛烯-1 的技术。传统的乙烯齐聚技术得到的产物的碳数分布符合 Schulz-Flory 分布，这种分布使齐聚产物中辛烯-1 的含量不可能太高。例如 US6184428 公开了一种镍催化剂，采用硼化合物为助催化剂，可以催化乙烯齐聚得到线性 α-烯烃的混合物，其中辛烯-1 的含量占 19%。SHOP 工艺（US3676523、US3635937）使用相似的催化体系，齐聚产物中辛烯-1 的含量占 11%。其它典型的乙烯齐聚工艺，如海湾石油公司的 Chevron 工艺（DE1443927）、乙基公司（BP/Amoco，US3906053）的乙烯齐聚工艺中，辛烯-1 的含量一般为 13~25%。铬系催化剂体系用于乙烯三聚制备已烯-1，也已经实现工业化生产（US5550305），但其主产物已烯-1 的含量一般都大于 90%，辛烯-1 的含量很少（<3%）。

Brookhart 等报道的铁系催化剂（J. Am. Chem. Soc.,1998,120: 7143; Chem. Commun. 1998, 849; WO 99/02472）用于乙烯齐聚，得到的齐聚产物也呈宽分布，其辛烯-1 的含量也较低（<20%）。

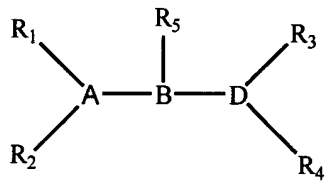
最近报道的乙烯四聚三元催化剂体系可以高选择性合成辛烯-1（WO2004/056478A1），其目的产物中辛烯-1 的含量达到 60%。本发明

的四元催化剂体系在相同条件下，目的产物中辛烯-1 的含量优于WO2004/056478A1。

发明内容

本发明的目的在于弥补现有技术中存在的不足之处，而提供一种包含杂原子的配体(a)、过渡金属化合物(b)、有机金属化合物活化剂(c)以及促进剂(d)组成的三或四个组份的催化体系、催化体系的制备及用于烯烃齐聚，特别是高选择性制备辛烯-1。

本发明目的可以通过如下措施来实现：用于乙烯齐聚的催化剂组分，包含一种含杂原子的配体(a)、一种过渡金属化合物(b)、一种有机金属化合物活化剂(c)以及一种含/不含促进剂(d)组成的三或四个组份的催化体系、所述的含杂原子的配体(a)是符合下列通式(I)所示的化合物：



（Ⅰ）

其中，基团 A 和 D 最好相同或不同，可以选自含有磷、氮、硫原子的基团；B 最好为一连接基团或单个原子，可以选自 C、N、P 原子；也可以选自烃基及其衍生物、芳基及其衍生物；R_5 最好可以选自氢、直链或支链的烷基；也可以选自单环及多环芳基及其衍生物；也可以选自卤素原子；R_1、R_2、R_3、R_4 最好可以选自苯基、取代苯基及其衍生物；所述的含杂原子的配体(a)，也可以是含两个或多个符合通式(I)所示结构单元通过基团或化学键连接起来形成的新化合物；所说的过渡金属化合物(b)是铬、钼、钨、钛、钽、钒、锆、铁、镍、钯的化合物；所说的有机金属化合物活化剂(c)是烷基铝化合物、铝氧烷化合物、有机硼化合物、有机盐、无机酸及无机盐，也可以是它们中的一种或几种的混合物；所述的促进剂(d)是一种在芳环上至少含有一个被至少二个卤素原子在α-位取代的烷基的卤代烷基取代的芳烃或卤代芳烃化合物；所述的催化剂中，包含的组分(a)、(b)、(c)和(d)的摩尔比为(a)：(b)：(c)：(d)=1:0.5~100：0.1~5000：0~500；将 (a)、(b)、(c)、(d)组成的三或四个组份，预先混合；或可以直接加入到反应体系中进行原位合成；所述的催化剂组分用

于乙烯齐聚，反应在隋性溶剂中进行，可选自烷烃、芳烃、烯烃、离子液体；反应的温度0℃~200℃，反应压力0.1MPa~20MPa，制得乙烯齐聚产物。

详细说明催化体系含有以下组分的反应产物：

（1）至少一种选自通式（Ⅰ）所示的含有杂原子的配体(a)

式中，基团 A 和 D 相同或不同，可以选自含有磷、砷、锑、铋、氮、硫等原子的基团，也可以是单个的原子；B 为一连接基团，可以选自烃基、取代烃基及含杂原子的取代烃基，如亚甲基、二甲基亚甲基、1,2-乙烷、1,2-亚苯基、1,2-丙烷、1,2-邻二酚、1,2-二甲基肼；也可以是单个的原子、离子，如硼、硅、磷、氮、硫等。B 也可以没有，使 A 和 D 直接通过化学键直接连接；R_5 可以选自氢、卤素、直链或支链的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基或稠环芳基，也可以是含有杂原子的基团，如含 N 的基团、含硅的基团以及它们的衍生物；R_5 最好是异丙基、叔丁基、环己基、芳基以及它们的衍生物。

R_1、R_2、R_3、R_4 可以为苯甲基、苯基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基、3,5-二甲苯甲基、双苯基、萘基、蒽基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲苯氧基、二甲氨基、甲乙氨基、硫苯基、吡啶基、硫乙基、硫苯氧基、三甲基硅基、甲基、乙基、乙烯基、丙基、丁基、丙烯基、丙炔基、环戊基、环己基、二茂铁基、四氢呋喃基等。优选的 R_1、R_2、R_3、R_4 为苯基、取代苯基、二甲苯基、双苯基、萘基、硫苯基和乙基。

（2）一种过渡金属化合物(b)

可选择的过渡金属化合物有铬、钼、钨、钛、钽、钒、锆、铁、镍、钯的化合物。优选的是铬、锆、钛化合物，最佳的是铬化合物。可选择的铬化合物包括通式 CrR^n_m 所示的那些化合物，式中 R^n 为有机阴性离子或中性分子，R^n 中通常含有 1~10 个碳原子，n 为 0~6 的整数，铬的价态为 0~6 价。具体的 R^n 基团如为含羧基、β-二酮基及烃基的有机物或其基团。从易于溶解和易于操作的角度考虑，更适宜的铬化合物包括醋酸铬、异辛酸铬、正辛酸铬、乙酰丙酮铬、二异戊二烯铬、二苯铬、$CrCl_3$（THF）$_3$、(苯基)三羰基铬、六羰基铬的一种及或多种的混合物。最好的铬化合物为 $CrCl_3$（THF）$_3$、异辛酸铬、乙酰丙酮铬。

（3）一种有机金属化合物活性剂(c)

可选择的有机金属化合物包括烷基铝化合物、铝氧烷化合物、有机硼化合物、有机盐、无机酸及无机盐。具体而言选自各种三烷基铝及铝氧烷化合物，如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正已基铝、三正辛基铝、甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷及改性的铝氧烷等。也可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物，如 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$，也可以是与上述提及的一种或多种烷基铝或铝氧烷的混合物。有机盐类活化剂如甲基锂、甲基溴化镁等；无机酸及无机盐类活化剂如四氟硼酸醚合物、四氟硼酸盐、六氟锑酸盐等。有机硼化合物包括环硼氧烷、硼氢化钠、三乙基硼烷、三（五氟苯基）硼、三丁基硼酸盐等。

（4）一种促进剂(d)

本发明催化剂中可以加或不加促进剂，但是加入促进剂后可以提高催化剂的活性及目的产物 1-辛烯的选择性。优选使用的具体促进剂包括含卤素的有机化合物，但不限于下列化合物：

三氟代甲基苯、三氯代甲基苯、三溴代甲基苯、邻位三氟代甲基氟苯、邻位三氯代甲基氟苯、邻位三溴代甲基氟苯、邻位二氟代甲基氟苯、邻位二氯代甲基氟苯、邻位二溴代甲基氯苯、邻位三氟代甲基氯苯、邻位三氯代甲基氯苯、邻位三溴代甲基氯苯、邻位二氟代甲基氯苯、邻位二氯代甲基氯苯、邻位二溴代甲基氯苯、邻位三氟代甲基溴苯、邻位三氯代甲基溴苯、邻位三溴代甲基溴苯、邻位二氯代甲基溴苯、邻位二氯代甲基溴苯、邻位二溴代甲基溴苯、2，6-二氯三氟代甲基苯、2，6-二氯三氯代甲基苯、2，6-二氯三溴代甲基苯、2，6-二氯二氟代甲基苯、2，6-二氯二氯代甲基苯、2，6-二氯二溴代甲基苯、2，6-二氟二氟代甲基苯、2，6-二氟三氯代甲基苯、2，6-二氟三溴代甲基苯、2，6-二氟二氯代甲基苯、2，5-二氟二溴代甲基苯、2，6-二溴三氟代甲基苯、2，6-二溴三氯代甲基苯、2，6-二溴二氟代甲基苯、2，6-二溴二氯代甲基苯、2-氟-6-氯-三氟代甲基苯、2-氟-6-氯-三氯代甲基苯、2-氯-6-氯-二氯代甲基苯、2-氟-6-氯-二氟代甲基苯、2-氟-6-氯-三溴代甲基苯、2-氟-6-溴-三氟代甲基苯、2-氯-6-溴-三氯代甲基苯、2-氯-6-溴-二氟代甲基苯、2-氯-6-溴-二氯代甲基苯、2-氯-6-溴-三氟代甲基苯、2-氯-6-溴-三氯代甲基苯、2-氟-6-溴-二氟代甲基苯、2-氟-6-溴-二氯代甲基苯、其中更有效的促进剂为：邻位三氯代甲基氟苯、邻位三氟代甲基氯苯、邻位三氯

代甲基氯苯、邻位三氟代甲基氯苯、2，6-二氯-三氯代甲基苯。

含杂原子的配体(a)的合成可以通过如下方法进行：首先由 PCl_3 和二异丙胺（PCl_3 与二异丙胺的摩尔比为 1:2~1:10）进行反应得到产物 N,N-二异丙基二氯化磷酰胺(A1)。镁粉与溴苯（镁粉与溴苯的摩尔比为 10：1~1:1）进行反应得到格试剂苯基溴化镁（A2）。A1 与 A2 进行反应得到的产物与干燥的 HCl 气体进行反应得到氯化二苯基磷（A3）。A3 与胺类化合物进行反应得到含有杂原子的配体(a)。

催化剂中含杂原子的配体(a)与过渡金属化合物(b)的摩尔比可以从 1：0.5~100。

催化剂中含杂原子的配体(a)与有机金属化合物活化剂(c)的摩尔比 1：0.1~1：5000，最好从 1：1~1000：1，更优选地从 1：1~200：1。

含卤素的促进剂可以加或不加，但加入后可以提高催化剂的活性及目的产物 1-辛烯的选择性。催化剂中含杂原子的配体(a)与促进剂的摩尔比可以从 1：0~1：500。

（Ⅰ）中所述的杂原子的配体，也可以是 1 个或多个如（Ⅰ）式结构的单元，通过基团、化学键或分子间作用力等结合在一起。如得到桥连、树枝状及星形的化合物，也可以是结合于高分子链上形成的高分子化的聚合物。比较典型的但不是用于限制本发明的，如 1,2-双(N(P(苯基)$_2$)$_2$)-苯、1,4-双(N(P(苯基)$_2$)$_2$)-苯、$N(CH_2CH_2N(P(苯基)_2)_2)_3$ 等。

（Ⅰ）中所述的杂原子的配体、过渡金属化合物、金属有机活化剂及有机化合物促进剂的反应方式，可以通过液相反应，如在溶剂的作用下进行反应，可选择的溶剂如甲苯、苯及其衍生物等；也可以通过固相反应；也可以通过在齐聚反应过程中进行原位反应生成催化剂。这里所述的反应可以是上述杂原子的配体、过渡金属化合物、金属有机活化剂及有机化合物促进剂的一种、两种、三种及四种化合物之间的反应。这个反应的过程也是催化剂的陈化（预络合）过程。

乙烯四聚反应主要在隋性溶剂中进行。可选择的溶剂包括烷烃、芳烃、卤代烃、烯烃等。典型的溶剂包括，但不限于苯、甲苯、二甲苯、异丙苯、正庚烷、正己烷、甲基环己烷、环己烷、1-己烯、1-辛烯、离子液体等。

催化剂的制备是把含杂原子的配体(a)、过渡金属化合物(b)、有机金属化合物活化剂(c)、促进剂(d)的一种或几种预先混合；也可以把含杂原

子的配体(a)、过渡金属化合物(b)、有机金属化合物活化剂(c)、促进剂(d)直接加入到反应体系中进行原位合成；

乙烯四聚反应的温度可在 0℃~200℃内进行，优选 50℃~150℃。乙烯四聚反应的压力可在 0.1MPa~20MPa 的压力下进行，优选 1.0MPa~10MPa。反应体系中催化剂的浓度可以从 0.01μmol 金属/L~1000μmol 金属/L，优选 0.1μmol 金属/L~10μmol 金属/L。

本发明的四元催化剂体系用于乙烯齐聚，特别是乙烯四聚，与现有技术相比具有如下优点：催化剂活性高、目的产物辛烯-1 选择性高、催化剂合成简单、成本低、催化剂寿命长等特点，产物中 C_6~C_8线性α-烯烃的质量百分含量>90%，C_8线性α-烯烃的质量百分含量>60%。

附图说明

图 1 为实施例 1（a）、2（a）、3（a）、4（a）、5（a）、10（a）、11（a）、12（a）的结构式

具体实施方式

下面列举 12 个实施例和 1 个对比例，对本发明加以进一步说明，而不是用来限制本发明的范围。

实施例 1

1、制备（二苯基）磷氮（异丙基）磷（二苯基）配体（$C_{27}H_{27}NP_2$）

(1)制备 N,N-二异丙基二氯磷酰胺

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 250mL 反应器中加入经脱水处理的甲苯(100mL)，加入 PCl_3(21.87mL，0.25mol)，并降温到-20℃。室温下边搅拌边缓慢地加入二异丙胺（70mL，0.5mol），搅拌 3 小时后升至室温再继续反应 2 小时，然后过滤，干燥得产物 38.1g(0.19mol, 74%)。

(2)制备苯基溴化镁格试剂

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 250mL 反应器中加入经脱水处理的 THF(100mL)，镁粉(9.11g，0.375mol)，冰浴降温并缓慢滴加溴苯（11.775g，0.075mol）。2 小时后，加热回流继续反应 2 小时得到格试剂。

(3)制备二苯基氯化磷

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 250mL 反应器中加入经脱水处理的 THF(100mL)，加入 N,N-二异丙基二氯化磷酰胺（6.64mL，36mmol），降温至 0℃，缓慢加入苯基溴化镁格试剂(6.52g，36mmol）。升至室温反

应 12 小时。然后反应混合物用环己烷稀释，并用干燥的 HCl 气体鼓泡 1 小时，过滤，干燥得到氯化二苯基磷。

(4)制备（二苯基）磷氮（异丙基）磷（二苯基）

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 100mL 反应器中加入经脱水处理的二氯甲烷(20mL)，三乙胺（3.75mL），二苯基氯化磷（1.326mL, 7.2mol），降温至 0℃，缓慢加入异丙胺（0.28mL，3.6mol）。搅拌反应 30min 后升至室温继续反应 12 小时。过滤、干燥得到产物（0.87g, 56.6%）。

2、催化剂的制备

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 100mL 反应器中加入经脱水处理的甲苯(10mL)，1.4mol/L 的 MAO（甲基铝氧烷）甲苯溶液（7.0mL，9.9mmol），（二苯基）磷氮（异丙基）磷（二苯基）（29mg）（67.8μmol），$CrCl_3$•$(THF)_3$(12mg，33μmol)，室温反应 5min 后备用。

3、乙烯齐聚

500mL 的高压釜加热到抽真空 2 小时，经氮气置换数次后充入乙烯，降温到预定温度，加入经脱水处理的甲苯(200mL)及上述催化剂。在 40℃、2.4MPa 的压力下进行齐聚反应，反应 30min 后用冰浴降温、卸压，用质量分数为 10%的酸化乙醇终止反应。得到齐聚产物 11.4g，催化剂活性为 7.13×10^5g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 2

同实施例 1。R_5 基团为环己基。得到齐聚产物 18.3g，催化剂活性为 1.14×10^6g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 3

同实施例 1。不同之处在于 R_5 基团为苄基。得到齐聚产物 16.6g，催化剂活性为 1.03×10^6g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 4

1、制备 1,4-双(N(P(苯基)$_2$)$_2$)-苯配体（$C_{54}H_{44}N_2P_4$）

(1)、(2)、(3)同实施例 1。

(4)制备 1,4-双(N(P(苯基)$_2$)$_2$)-苯

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 100mL 反应器中加入经脱水处理的二氯甲烷(20mL)，三乙胺（3.75mL），二苯基氯化磷（1.326mL, 7.2mmol），降温至 0℃，缓慢加入 1,4-苯二胺（0.19g，1.8mmol）。搅拌反应 30min 后升至室温继续反应 12 小时。过滤、干燥得到产物（0.8g, 52.3%）。

2、催化剂的制备

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 100mL 反应器中加入经脱水处理的甲苯(10mL)，1.4mol/L 的 MAO 甲苯溶液（7mL，9.9mol），制备 1,4-双(N(P(苯基)$_2$)$_2$)-苯（27mg，67.8μmol），$CrCl_3$•(THF)$_3$(12mg，33μmol)，室温反应 5min 后备用。

3、乙烯齐聚

同实施例 1。得到齐聚产物 15.0g，催化剂活性为 9.34×10^5g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 5

1、制备 1,2-双(N(P(苯基)$_2$)$_2$)-乙烷配体（$C_{50}H_{44}N_2P_4$）

同实施例 4。不同这处在于两个结构单元之间的连接基团为亚乙基。得到齐聚产物 19.2g，催化剂活性为 1.2×10^6g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 6

同实施例 1。不同之处在于催化剂组分为(a)、(b)、(c)、(d)四种催化组份。其中(d)为三氯代甲基苯，加入量为 0.2mmol。得到齐聚产物 12.4g，催化剂活性为 7.69×10^5g 齐聚物/mol Cr. h。

实施例 7

同实施例 1。不同之处在于(a)、(b)、(c)三种催化组份在聚合过程中原位合成。得到齐聚产物 11.8g，催化剂活性为 7.34×10^5g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 8

同实施例 1。不同之处在于反应压力为 4.2MPa。得到齐聚产物 19.2g，催化剂活性为 1.2×10^6g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 9

同实施例 1。不同之处在于反应温度为 80℃。得到齐聚产物 26.8g，催化剂活性为 1.67×10^6g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 10

1、制备（4-甲氧基苯）$_2$ 磷氮（异丙基）磷（4-甲氧基苯）$_2$ 配体（$C_{31}H_{35}NO_4P_2$）

(1)同实施例 1。

(2)制备 4-甲氧基苯基溴化镁格试剂

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 250mL 反应器中加入经脱水处理的 THF(100mL)，镁粉(9.11g，0.375mol)，冰浴降温并缓慢滴加 4-甲氧基溴苯（9.39ml，0.075mol）。2 小时后，加热回流继续反应 2 小时得到格试剂。

(3)制备双（四甲氧基苯基）氯化磷

同实施例 1。

(4)制备双（4-甲氧基苯基）磷氮（异丙基）磷双（4-甲氧基苯基）

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 100mL 反应器中加入经脱水处理的二氯甲烷(20mL)，三乙胺（3.75mL），二苯基氯化磷（1.326mL, 7.2mol），降温至 0℃，缓慢加入异丙胺（0.28mL，3.6mol）。搅拌反应 30min 后升至室温继续反应 12 小时。过滤、干燥得到产物（0.87g, 56.6%）。

2、催化剂的制备

在经 N_2 充分置换的带搅拌的 100mL 反应器中加入经脱水处理的甲苯(10mL)，（四甲氧基苯）$_2$ 磷氮（异丙基）磷（四甲氧基苯）$_2$（30mg，67.8μmol），乙酰丙酮铬(0.033mmol)，MAO(1.4mol/L 的甲苯溶液)7mL(9.9mmol)，促进剂三氯代甲基苯 0.2mmol，室温反应 5min 后备用。

3、乙烯齐聚

500mL 的高压釜加热到抽真空 2 小时，经氮气置换数次后充入乙烯，降温到预定温度，加入经脱水处理的甲苯(80mL)及上述催化剂。在 65℃、3.0MPa 的压力下进行齐聚反应，反应 30min 后用冰浴降温、卸压，用质量分数为 10%的酸化乙醇终止反应。得到齐聚产物 20.5g，催化剂活性为 1.22×10^6g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 11

1、制备（4-甲基苯）$_2$磷氮（异丙基）磷（4-甲基苯）$_2$配体

同实施例 10，不同之处在于 R_1、R_2、R_3、R_4 为 4-甲基苯。得到齐聚产物 19.5g，催化剂活性为 1.21×10^6g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 12

1、制备（4-氯苯）$_2$磷氮（异丙基）磷（4-氯苯）$_2$配体

同实施例 10，不同之处在于 R_1、R_2、R_3、R_4 为 4-氯苯基。得到齐聚产物 22.4g，催化剂活性为 1.43×10^6g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

对比例 1

同实施例 10，不同之处在于催化剂为(a)、(b)、(c)三组分。得到齐聚产物 19.3g，催化剂活性为 1.17×10^6g 齐聚物/mol Cr.h。齐聚产物的分布见表 1。

实施例 1～12 及对比例 1 的实验条件及催化剂活性见表 2。

表 1 齐聚产物碳数分布对比

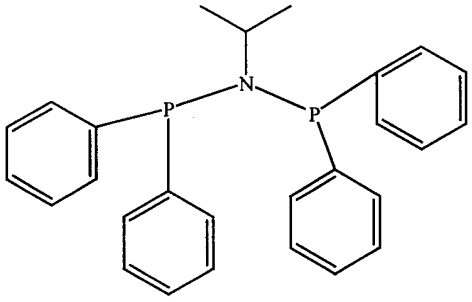
产物碳数分布	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	对比例 1
C_4（wt%）	0.81	0.61	0.73	0.45	0.01	0.691	0.73	0.41	0.92	0.81	0.96	0.69	3.2
C_6（wt%）	22.77	20.82	18.31	19.4	33.81	21.65	21.82	31.12	23.4	19.81	21.32	19.38	26.0
C_8（wt%）	72.7	73.38	75.25	71.24	61.98	70.3	72.38	63.33	67.24	65.98	71.3	68.52	50.1
C_{10}（wt%）	1.44	1.6	1.96	2.05	1.36	2.31	1.49	2.36	2.12	3.36	1.31	2.49	4.2
C_{12}（wt%）	1.1	1.14	1.59	1.69	1.86	1.97	1.04	1.79	1.48	4.86	1.97	2.43	
C_{14}（wt%）	0.33	0.57	0.44	0.52	0.85	1.29	0.75	0.85	1.01	2.85	1.29	1.75	
C_{16}（wt%）	0.39	0.76	0.63	0.96	0.07	0.56	0.66	0.07	0.96	1.07	0.56	1.66	
C_{18}（wt%）	0.26	0.69	0.48	0.95	0.03	0.99	0.69	0.03	0.95	1.03	0.99	1.69	
C_{20}（wt%）	0.23	0.33	0.31	0.83	0.03	0.23	0.33	0.03	0.83	0.22	0.3	1.28	
C_{22}（wt%）	--	0.11	0.16	0.62	0.01	--	0.11	0.01	0.62	0.01	--	0.11	C_{12}^+：16%
C_{24}（wt%）	--	--	0.09	0.47	--	--	--	--	0.47	--	--	--	
C_{26}（wt%）	--	--	0.04	0.35	--	--	--	--		--	--	--	
C_{28}（wt%）	--	--	--	0.27	--	--	--	--		--	--	--	
C_{30}（wt%）	--	--	--	0.13	--	--	--	--		--	--	--	
C_{32}（wt%）	--	--	--	0.08	--	--	--	--		--	--	--	
--	--	--	--	--	--	--	--	--					
1-$C_6^=$的选择性[a]（wt%）	76.87	76.91	75.9	74.74	88.55	73.21	74.99	83.07	72.33	80.1	75.26	74.12	-
1-$C_8^=$的选择性[b]（wt%）	99.07	97.82	98.67	97.9	99.54	98.7	97.28	98.44	98.91	98.9	99.04	98.8	93.5

[a] 是指 C_6 中 1-$C_6^=$的百分含量。[b] 是指 C_8 中 1-$C_8^=$的百分含量。

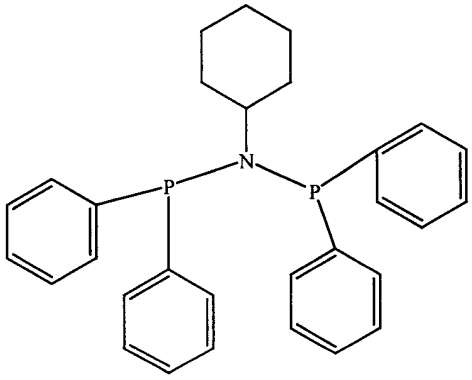
表 2 实施例 1～12 及对比例 1 的实验条件及催化剂活性

实施例	R_1~R_4	R_5	反应温度（℃）	反应压力 (MPa)	催化剂浓度（mmol Cr/L）	催化剂合成方式	(a) 加入量 μmol	(b) 加入量 μmol	(c) 加入量 mmol	(d) 加入量 mmol	催化剂活性 10^5g 齐聚物 /mol Cr.h
1	苯基	异丙基	40	2.4	10	预先合成	67.8	32	9.9	-	7.13
2	苯基	环己基	40	2.4	10	预先合成	67.8	32	9.9	-	11.4
3	苯基	苏基	40	2.4	10	预先合成	67.8	32	9.9	-	10.3
4	苯基桥联		40	2.4	10	预先合成	67.8	32	9.9	-	9.34
5	亚乙基桥联		40	2.4	10	预先合成	67.8	32	9.9	-	12.4
6	苯基	异丙基	40	2.4	10	预先合成	67.8	32	9.9	0.2	7.69
7	苯基	异丙基	40	2.4	10	原位合成	67.8	32	9.9	-	7.34
8	苯基	异丙基	40	4.2	10	预先合成	67.8	32	9.9	-	12.0
9	苯基	异丙基	80	2.4	10	预先合成	67.8	32	9.9	-	16.7
10	4-甲氧苯基	异丙基	65	3.0	10	预先合成	67.8	32	9.9	0.2	12.2
11	4-甲苯基	异丙基	65	3.0	10	预先合成	67.8	32	9.9	0.2	12.1
12	4-氯苯基	异丙基	65	3.0	10	预先合成	67.8	32	9.9	0.2	14.3
对比例 1	4-甲氧苯基	异丙基	65	3.0	10	预先合成	67.8	32	9.9	-	11.7

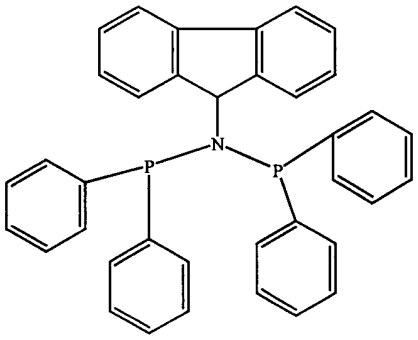
实施例 1(a)的结构式：



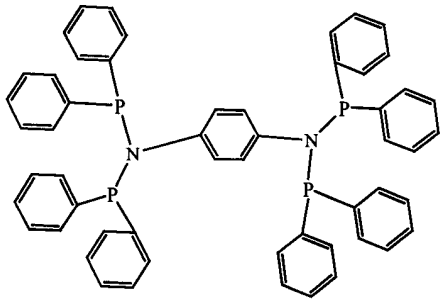
实施例 2(a)的结构式：



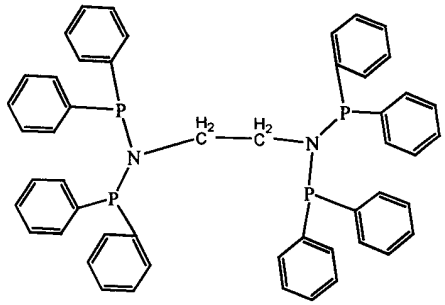
实施例 3(a)的结构式：



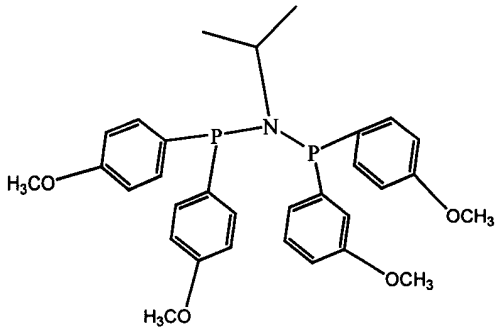
实施例 4(a)的结构式：



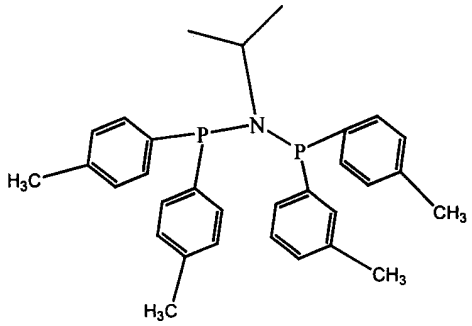
实施例 5(a)的结构式：



实施例 10(a)的结构式：



实施例 11(a)的结构式：



实施例 12(a)的结构式：

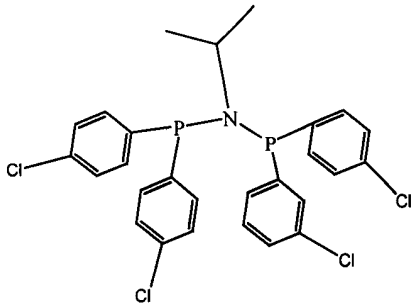


图 1