http://pmse.scu.edu.cn

镍系配合物催化乙烯选择性齐聚的研究进展

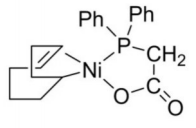
赵 晴，胡苏岭，吴 玮，苑丹丹，毛国梁
（东北石油大学 化学化工学院 黑龙江省聚烯烃新材料重点实验室，黑龙江 大庆 163318）

摘要：α-烯烃是一类可用于生产聚烯烃、合成润滑油、表面活性剂等产品的重要化工原料，目前主要通过乙烯齐聚工艺进行生产。在乙烯齐聚过程中，催化剂起着重要作用。在其催化剂的研究中，部分镍系配合物催化剂因表现出优良的催化性能及良好的发展和应用前景而受到重视。文中主要从配体结构如单齿型配体、双齿型配体、多齿型配体及产物选择性等方面介绍了镍系配合物催化乙烯齐聚的发展情况，阐述了近年来镍系催化剂已取得的突破和研究成果，展望了该领域未来的研究方向。

关键词：α-烯烃；镍系催化剂；乙烯齐聚；选择性；配体结构
中图分类号：TQ325.1+2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0163-08

1 前言

乙烯齐聚制得的α-烯烃为具有偶碳数的端基烯烃[1]。其中低碳烯烃1-丁烯、1-己烯和1-辛烯主要用作线型低密度聚乙烯（LLDPE）共聚单体，以提高其抗撕裂、拉伸强度，延长使用寿命，占α-烯烃总消费量的50%以上。C_8~C_{12}的α-烯烃主要用于合成高级润滑油（PAO合成油），为市场上最好用的润滑油基础油之一。C_{12}~C_{18}的α-烯烃主要用作表面活性剂，C_{18}以上α-烯烃可直接用于润滑剂和钻井液[2]。近年来，随着聚烯烃工业的发展，特别是聚烯烃弹性体（POE）类产品的产能迅速提高，α-烯烃的市场需求量迅速增长。



1

Fig. 1 Duplex (P,O) nickel complex

在乙烯齐聚过程中，催化剂起到决定性作用。镍系催化剂具有活性高、产品分布可调以及反应条件温和等良好的催化性能，且可以催化乙烯齐聚生成C_{10}及以上的高碳数烯烃，因此，镍系催化剂具有广阔的应用前景[3]。1942年，第1例镍催化剂用于催化乙烯齐聚的工作发表在Phillips的一项专利中[4]，引起了化学界对镍催化剂的广泛关注。20世纪70年代末，IFPEN公司实现了首例烯烃齐聚工业化的生产，使用齐格勒型均相催化剂将丙烯二聚成己烯，这一突破之后，由Keim等[5]合成的双齿(P,O)型镍配合物（见Fig.1）于20世纪80年代成功在Shell公司实现了乙烯齐聚工业化，在温度为75 ℃，压力为1~8 MPa的条件下，催化活性为6.05×10^4 g/(mol·h)，产物主要为C_4~C_{24}烯烃，总选择性为93%~99%，产物分布符合Schulz-Flory分布。但由于镍催化剂会产生副反应如α-烯烃双键异构化，提高选择性问题也成为了镍系催化剂均相和非均相反应的共同目标[6, 7]。科研人员们通过不同结构的催化剂配体进行烯烃的均相和多相催化来提高乙烯齐聚的选择性，研究表明，配体类型、空间结构、配体上取代基的电子性质、助催化剂、溶剂及反应温度和压力均对催化剂活性和

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0104
收稿日期：2023-06-30
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22172024）；黑龙江省重点研发计划（JD22A026）
通讯联系人：毛国梁，主要从事聚烯烃催化剂研究，E-mail: maoguoliang@nepu.edu.cn

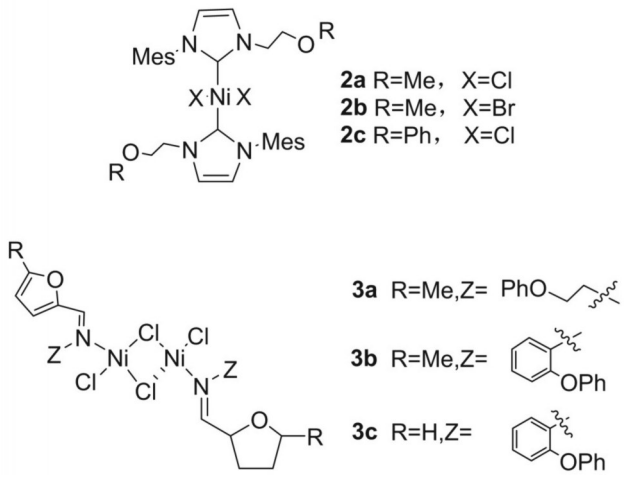


Fig. 2 Nickel complexes of monodentate ligands

产品选择性有显著影响[8]。

在该领域的部分综述中，已经详细介绍了镍系催化剂的技术应用及在工业上面临的不同挑战[9, 10]。近年来，人们在后过渡金属镍配合物作为乙烯齐聚催化剂的研究领域取得很多新进展，本文主要从镍配合物的配体结构设计、乙烯齐聚产物的选择性等方面进行概述。

2 配体对镍系催化剂性能的影响

配体结构对镍系催化剂的性能有非常重要的影响，根据配体结构可将乙烯齐聚镍系配合物分为单齿型配体、双齿型配体和多齿型配体[11]。

2.1 单齿型配体

单齿型配体中具有代表性的是N-杂环卡宾(NHC)配体。N-杂环卡宾金属配合物催化反应类型广泛，如能催化安息香缩合反应、Stetter反应、环合反应和氟化反应等[12,13]，但近年来才被用于催化烯烃齐聚反应[14]。NHC配体镍配合物在催化乙烯齐聚过程中表现出良好的选择性，但由于还原消除形成咪唑盐而引起的催化剂失活，使得其在反应中的活性不高，通过使用离子液体作为溶剂或添加第二供体基团可以克服这一缺点[15]。Braunstein等[16]根据此原理合成了醚功能化的NHC配合物（见Fig.2（2a~2c）），并将该配合物用于乙烯齐聚，以二氯乙基铝（EADC）为助催化剂时催化活性为2.51×10^6 g/(mol·h)，主要产物为C_4烯烃。Milani等[17]根据密度泛函理论(DFT)的计算结果设计并合成了乙醚亚胺-糠醛单齿型镍配合物（见Fig.2（3a~3c）），镍催化剂经改性的甲基铝氧烷(PMAO-IP)激活，催化活性为1.60×10^6 g/(mol·h)，产物1-丁烯的选择性为83.2%。研究表明，用不同类型的助催化剂(如PMAOIP，干甲基铝氧烷(DMAO)或MAO)活化Ni形成的配合物体系对齐聚反应活性和选择性均有不同的影响。

2.2 双齿型配体

双齿螯合配体在乙烯齐聚后过渡金属催化剂发展中起到核心作用[18]。科研人员们设计并合成了各种具有中性双齿型配体的镍配合物来催化乙烯齐聚反应，如(N,N)，(P,P)，(P,N)，(N,O)，(N,S)型等配体。

2.2.1 (N,N)，(N,O)，(N,S)和(P,S)型配体：与前过渡金属相比，后过渡金属的阳离子具有高度亲电性，研究表明，这种高度亲电性使烯烃齐聚的插入效率更高[19]。但早期的吡啶亚胺镍配合物催化乙烯齐聚活性低，热稳定性差，容易发生链转移或催化剂失活，一般只能在0 ℃以下才能得到高分子量聚合物。为了提高镍金属催化剂的催化性能，王志浩等[20]合成了咪唑啉2-亚胺配体双配位的N-酰化咪唑啉镍配合物，在60 ℃时，以硼烷为助催化剂，催化活性达2.90×10^6 g/(mol·h)，主要产物为1-己烯，选择性为74.5%。

鉴于席夫碱配体的合成过程简单并且在乙烯齐聚方面有良好的应用前景。王俊等[21]通过席夫碱反应和络合反应合成了一种新型超支化水杨醛亚胺镍系催化剂（见Fig.3，配合物4）。结果表明，当以甲苯为溶剂时，在MAO活化下，催化活性随着反应压力

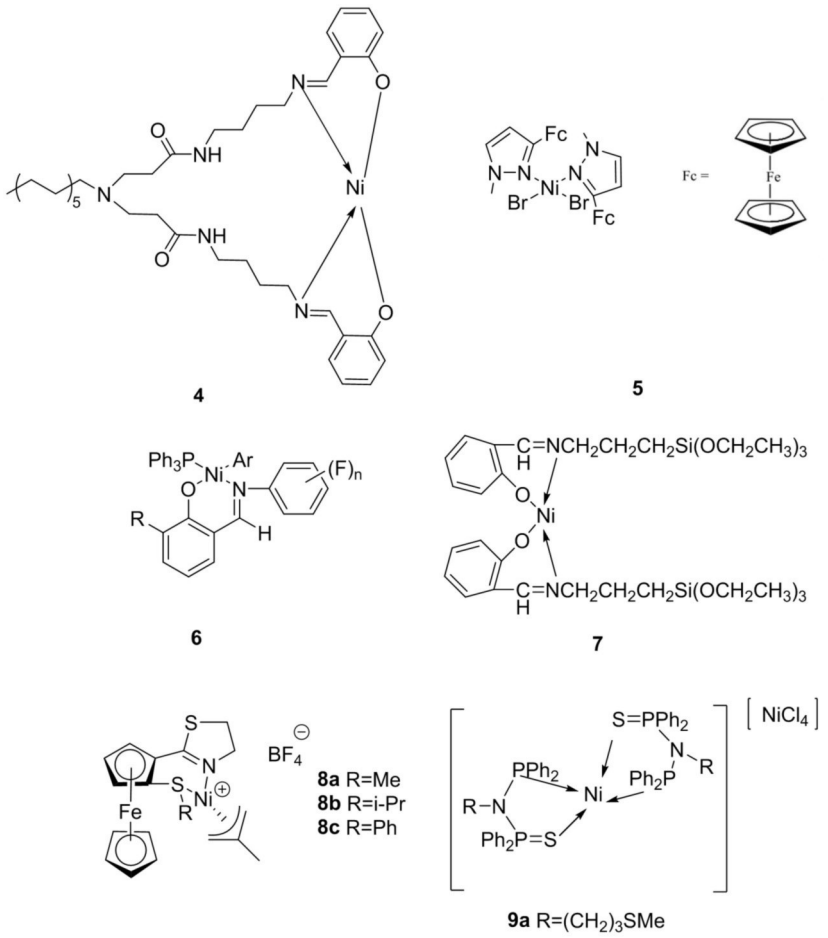


Fig. 3 Nickel complexes of (N, N), (N, O), (N,S) and (P,S) type ligands

和A1/Ni比的增加而增加;在反应温度为25 ℃、反应压力为0.5 MPa、A1/Ni比为1500的条件下,该催化剂活性达5.03×10^5 g/(mol·h),主要产物C_6以下的低碳烯烃选择性达89%以上。张娜等[22]认为通过改变超支化水杨醛亚胺配体的空间位阻可以有效提高镍系催化剂的催化性能,配体中苯环上取代基的空间位阻越大,催化剂的活性越高。作者认为这可能是因为,当取代基空间位阻较大时,能够有效增强金属活性中心与配体的相互作用,防止催化剂失活。此外,较大的空间位阻能够有效地抑制β-H消除反应,使得产物中高碳数烯烃的含量升高。崔勇[23]根据高活性催化剂必须具备的缺电子性、配位空位、活性中心3个特点制备了苯并氮杂卓镍(II)催化剂,研究发现,在以MAO为助催化剂,温度为20 ℃、时间为20 min、Al/Ni为500的条件下,乙烯齐聚活性达5.11×10^5 g/(mol·h),主要产物C_8烯烃选择性达90%。作者认为原因可能是七元环上甲基的存在使七元环发生扭曲,产生了很大的空间位阻,从而抑制了β-H的转移,促进了分子链的增长。Obuah等[24]合成了二茂铁吡唑啉镍(II)配合物(见Fig.3,配合物5),该配合物在催化乙烯齐聚反应中形成的产物并不遵循Schulz-Flory分布,它从丁烯的形成开始,跳过C_6~C_{14}产物,直接得到C_{16}~C_{64}烯烃,是烯烃聚合史上一个独特的例子。

含(N,O)配位原子的镍系催化剂的研究主要集中在配体为含氮杂环羧酸和含羟基席夫碱2类镍配合物[25]。Song等[26]通过实验观察到氟化水杨醛亚胺配体的强吸电子效应能显著提高乙烯齐聚反应的催化活性,并合成了一系列N-氟化苯基水杨醛螯合配体中性镍配合物(见Fig.3,配合物6),以MAO为助催化剂时,催化活性为9.96×10^5 g/(mol·h),产物主要为C_6烯烃。李锋等[27]制备了硅基水杨醛亚胺镍配合

物（见Fig.3，配合物7），经研究发现，在反应温度为35 ℃、反应压力为0.5 MPa、反应时间为30 min的条件下，催化活性为2.17×10^5 g/(mol·h)。

Azoulay等[28]首次报道了β-磷基α-氨基酸的合成，该配体（硫代磷酸）由丙烯酸与二苯基磷在以四甲基氢氧化铵为碱的条件下合成。随后，Rodríguez等[29]探索了一种新催化体系的反应性能，该体系能将甲基烯丙基镍的性质与二茂铁配体特征相结合，利用适当的Lewis酸的作用，合成一种二茂铁甲基烯丙基镍配合物（见Fig.3，配合物8a，8b，8c），该配合物催化反应速率由二茂铁配体磺酰基中的取代基决定，反应顺序依次为Me>Ph>^{i}Pr，当使用三(五氟苯基)硼烷作为共活化剂时，乙烯齐聚主要产物C_4，C_6烯烃的选择性为86%。为了开发新的乙烯齐聚催化剂，Ghisolfi等[30]制备了一种(P,S)型配体的镍配合物（见Fig.3，配合物9a），研究发现，在温度为30 ℃、压力为1 MPa、时间为35 min的条件下，催化活性为1.01×10^5 g/(mol·h)，1-丁烯的选择性为87%。

总体而言，含P，S原子的配体对镍催化剂催化乙烯齐聚的性能产生一定影响，产物主要为C_4烯烃，而含N原子配体的镍催化剂在乙烯齐聚反应中不仅对C_4，C_6烯烃有较高选择性，对C_{10}以上高碳数烯烃也具有较高的选择性，可以预见，在未来工作中，含P，N原子配体与Ni中心的相互作用将被深入研究。

2.2.2 (P,N)，(P,O)和(P,P)型配体：(P,N)型配体因可以在温和的条件下进行有效的分子活化过程受到广泛关注，其中磷供体基团可以提高配合物的稳定性，亚胺基团可以提高催化剂的活性和选择性[29, 31]。Tabla等[32]制备了磷酰亚胺镍配合物（见Fig.4，配合物14），在以MMAO为助催化剂，温度为30 ℃，压力为0.9 MPa，时间为60 min的条件下，催化活性为1.02×10^5 g/(mol·h)，C_4产物选择性为70%。Feng等[33]采用循环伏安法(CV)研究了(P,N)型配体双核镍配合物在乙烯齐聚反应中的氧化还原性质（见Fig.4，配合物10a, 10b），并与单核镍配合物的氧化还原性质进行了对比。研究表明在双核结构中，2个金属中心之间可能存在协同性，该协同有利于1-丁烯的异构化，对2-丁烯的选择性达88%[34]。

含磺酸磷酸基催化剂是生产高线型聚烯烃的另一个突破[35]，但镍催化剂只能应用于某些特定的极性单体[36, 37]。为了扩展催化剂体系范围，研究人员们设计了许多阳离子(P,O)型配体的镍催化剂，如苯(杂芳基)桥接二磷催化剂[38, 39]、磷酰胺催化剂[40]、一氧化二磷烷催化剂[41]和亚甲基桥接二磷催化剂[42]等。Heinicke等[43]发现叔磷取代基（R_3P）可提高2-二苯基（或2-二环己基磷苯酚）和双(1,5-环辛二烯)镍在甲苯中进行的乙烯齐聚反应产物选择性（见Fig.4，配合物11），在温度为100 ℃，压力为5 MPa的条件下加入适量R_3P，产物中C_4~C_{14}烯烃的选择性达78%~96%。

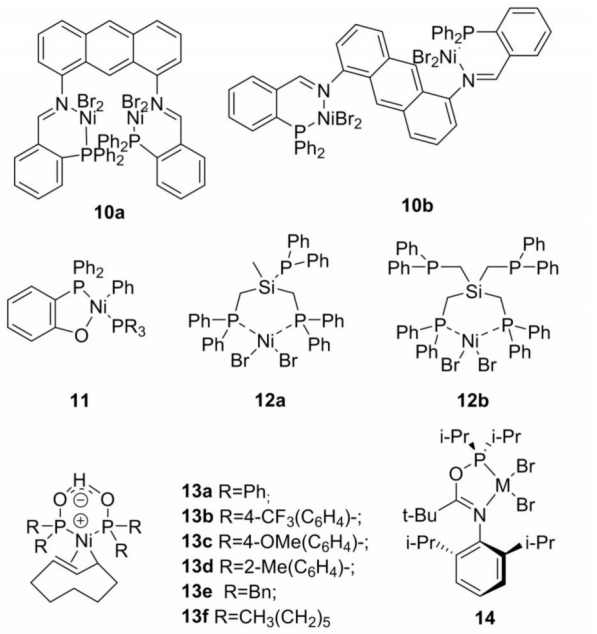


Fig. 4 Nickel complexes with (P,N), (P,O) and (P,P) ligands

(P,P)型配体主要用于消除聚合终止链转移过程中的障碍，其中(P,P)型配体的链长和金属中心的性质是主要影响因素[44]。Wang等[45]根据硅基配体的独特属性及其在催化性能上的作用合成了一系列硅修饰的镍配合物(见Fig.4，配合物12a, 12b)，在Al/Ni比为500、温度为45 ℃、压力为1.0 MPa的条件下，活性为1.29×10^8 g/(mol·h)，产物中丁烯的选择性为88%。Lhermet等[46]认为呈现具有金属-氢化物或金属-碳键的阳离子镍(II)的结构可能有利于烯烃的迁移插入以产生低聚物，并利用路易斯酸与SPOs（二级磷氧化物）的外层相互作用，合成了一种新型超分子磷酸π-烯丙基镍配合物（见Fig.4，配合物13），该类配合物对1-丁烯的选择性高达94.8%。

如上所述，磷供体基团对镍配合物催化乙烯

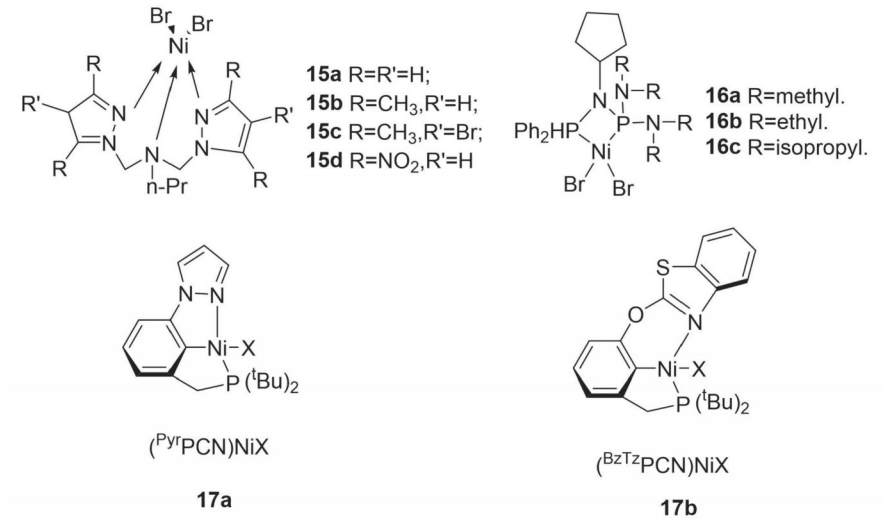


Fig. 5 Polydentate nickel complexes

齐聚有一定影响,如增加配合物稳定性、增强催化活性等,含磷基团的镍配合物对1-丁烯的选择性较高,其中,Wang等[45]合成的硅修饰的镍配合物活性高达1.29×10^8 g/(mol·h),可以预见,对硅基配体的这种独特属性和优良的催化性能将在未来展开更深入的研究。

2.3 多齿型配体

当双齿或多齿配体中含有sp^2杂化氮原子时,可以得到非常稳定的配位化合物。近年来,人们对研发非对称钳型供体(POCN,PCN,PNN,PCO,PCS等)的新型配合物越来越感兴趣[47, 48]。Vladislav等[49]合成了NNN三齿型镍配合物(见Fig.5,配合物15),在以Et_2AlCl为助催化剂、温度为30 ℃、压力为0.29 MPa、时间为30 min的条件下,催化活性为1.29×10^5 g/(mol·h),C_4烯烃选择性为92%。Cao等[50]报道了3种含$PNP(NR_2)_2$配体的镍预催化剂(见Fig.5,配合物16),在二氯乙基铝(EADC)的活化下,形成了具有高活性和选择性的乙烯齐聚体系,其中含四甲基的预催化剂1(配合物16a)催化活性为1.03×10^7 g/(mol·h),C_4烯烃的选择性为83.4%,预催化剂2(配合物16b)的催化活性为7.69×10^6 g/(mol·h),C_4选择性为88.1%。Gafurov等[51]合成了一系列PCN型镍催化剂(见Fig.5,配合物17),经改性的甲基铝氧烷(MMAO)活化后,催化活性达5.6×10^6 $g_{C2H4}/(mol_{Ni})h^{-1}$,产物主要为$C_4$~$C_{10}$烯烃,选择性为93.6%。

近年来的研究表明,多齿型配体的镍配合物对C_4烯烃的选择性较好,最高可达97%,其中Cao等[50]报道的PNP型配体的镍配合物催化活性高达1.03×10^7 g/(mol·h),是未来重要的研究方向之一。

3 结语与展望

经过二十多年的探索,乙烯齐聚镍系催化剂得到了长足的发展。在催化剂配体结构方面,已从单齿型配体、双齿型配体开发到多齿型配体结构的研究,但利用MAO作助催化剂催化成本较高,活化性能优异且价格低廉的助催化剂仍有待开发。在理论研究方面,先进的表征、动力学研究、DFT计算等为乙烯齐聚的发展提供了强有力的支持,并且符合Cossee-Arlman机制。在产物选择性方面,镍催化剂对C_4,C_6,C_{10}以上α-烯烃选择性较佳,但催化过程中易产生副反应,如α-烯烃双键异构化对产物选择性产生不利影响。基于以上问题,笔者认为未来乙烯齐聚镍系催化剂的研究应主要集中在以下3个方面:(1) 优化助催化剂结构,研发活化性能更好、价格更低廉的助催化剂以降低催化成本;(2) 通过调变催化剂配体结构,提高乙烯齐聚产物中长链烯烃的选择性;(3) 仅通过实验检测的方法难以在分子原子水平捕捉催化反应中间体,计算机分子模拟与实验相结合的方法有利于研究者更为深入地理解化学反应机理。正确理解催化转化过程的微观机理,有助于预测和设计具有高活性和高选择性的理想催化剂。

总之，镍系催化剂的研究取得一定成果。虽然目前镍系配合物催化乙烯齐聚反应的产物多为短链α-烯烃，但通过对催化剂精细结构的调变，部分长链α-烯烃如C_8~C_{14}烯烃的选择性已得到明显提高，相信未来在科研人员的不懈努力和科技的不断进步下，镍系配合物催化乙烯齐聚的研究道路上将创造出更多的里程碑。

参考文献：

[1] Yu Y, Xia S, Zhao M. Thermodynamic optimization of the ethylene oligomerization chemical process[J]. Entropy, 2022, 24: 660.

[2] Kong F, Ríos P, Hauck C, *et al*. Ethylene dimerization and oligomerization using bis(phosphino)boryl supported Ni complexes[J]. American Chemical Society, 2023, 145: 179-193.

[3] Qaiser M, Li X, Qin L, *et al.* Structural evolution of iminopyridine support for nickel/palladium catalysts in ethylene (oligo) polymerization[J]. Dalton Transactions, 2022, 51: 14375-14407.

[4] Bailey G C, Reid J A. Catalytic polymerization of olefins: US, 2381198[P]. 1945-08-07.

[5] Peuckertt M，Keim W. A new nickel complex for the oligomerization of ethylene[J]. Organometallics，1983, 2: 594-597.

[6] Bekmukhamedov G E, Sukhov A V, Kuchkaev A M, *et al*. Catalytic performance of nickel(II) complexes bearing 1,10-phenanthroline based ligands in homogeneous ethylene oligomerization[J]. Polyhedron, 2022, 223: 115978.

[7] 张娜, 吴岩松, 宋振博, 等. 星形吡啶亚胺铁系催化剂的合成及催化乙烯齐聚性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(2): 15-22.
Zhang N, Wu Y S, Song Z B, *et al.* Synthesis and catalytic performance of star pyridinimine iron catalyst in ethylene oligomerization [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(2): 15-22.

[8] 李翠勤, 林治宇, 施伟光, 等. “扫帚型”镍系催化剂的合成及催化乙烯齐聚的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5): 44-48.
Li C Q, Lin Z Y, Shi W G, *et al.* Synthesis and use in ethylene oligomerization catalysis of nickel catalyst supported by “Broom Molecule” ligand [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(5): 44-48.

[9] Olivier-Bourbigou H, Breuil P A R, Magna L, *et al.* Nickel catalyzed olefin oligomerization and dimerization[J]. Chemical Reviews, 2020, 120: 7919-7983.

[10] 牟玉强, 霍宏亮, 蒋岩, 等. 镍系催化剂选择性催化乙烯二聚研究进展[J]. 高分子通报, 2022(5): 55-59.
Mu Y Q, Huo H L, Jiang Y, *et al*. Research progress in selective catalysis of ethylene dimerization by nickel catalysts[J]. Polymer Bulletin, 2022(5): 55-59.

[11] 王新芳, 王新荣, 李文博, 等. 金属有机骨架化合物的研究进展[J]. 材料科学, 2021, 11(8): 950-957.
Wang X F, Wang X R, Li W B, *et al*. Research progress of metal-organic matrix compounds [J]. Materials Science, 2021, 11(8): 950-957.

[12] Krogsgaard-Lar P, Johnston G A R. Structure-activity studies on the inhibition of gaba binding to rat brain membranes by muscimol and related compounds[J]. Journal of Neurochemisrry, 1978, 30: 1377-1382.

[13] Johnston G A R, Curtis D R, Beart P M, *et al*. Cis- and trans-4-aminocrotonic acid as gaba analogues of restricted conformation [J]. Journal of Neurochemistry, 1975, 24: 157-160.

[14] Ren X, Wesolek M, Bailly C, *et al*. Silver(I) and nickel(II) complexes with oxygen- or nitrogen-functionalized NHC ditopic ligands and catalytic ethylene oligomerization[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 2020: 1073-1087.

[15] Hameury S, Frémont P d, Breuil P A R, *et al.* Synthesis and characterization of oxygen- functionalised- NHC silver(i) complexes and NHC transmetallation to nickel(II) [J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 4700-4710.

[16] Hameury S, Frémont P D, Breuil P A R, *et al.* Bis(ether-functionalized NHC) nickel(II) complexes trans to cis isomerization triggered by water coordination and catalytic ethylene oligomerization[J]. Organometallics, 2015, 34: 2183-2201.

[17] Milani J L S, Casagrande A C A, Livotto P R, *et al*. Synthesis and characterization of ether- imine- furfural [ONO] nickel(II) complexes and their application in oligomerization of ethylene [J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 523: 247-254.

[18] Deng H, Zheng H, Gao H, *et al*. Late transition metal catalysts with chelating amines for olefin polymerization[J]. Catalysts, 2022, 12: 936.

[19] Li X, Cho K, Nam W. Electronic properties and reactivity patterns of high-valent metal-oxo species of Mn, Fe, Co, and Ni [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2021, 42: 1506-1512.

[20] 王志浩, 蔡正国. N-酰化咪唑啉-2-亚胺镍催化剂的合成及研究[J]. 合成技术及应用, 2021, 36(3): 28-32.
Wang Z H, Cai Z G. Synthesis and study of N- acylated imidazolin- 2- imide nickel catalyst[J]. Synthetic Technology & Application, 2021, 36(3): 28-32.

[21] 王俊, 张娜, 王嘉明, 等. 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]. 化工进展, 2016, 35(12): 3891-3897.
Wang J, Zhang N, Wang J M, *et al*. Synthesis of novel hyperbranched nickel catalysts and their catalytic performance for ethylene oligomerization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(12): 3891-3897.

[22] 张娜, 马立莉, 陈丽铎, 等. 超支化镍系催化剂构效关系及催化乙烯齐聚机理[J]. 化工进展, 2020, 39(2): 539-547.
Zhang N, Ma L L, Chen L Z, *et al.* Structure-activity relationship of hyperbranched nickel catalysts and mechanism of ethylene oligomerization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(2): 539-547.

[23] 崔勇. 新型 N, N 镍烯烃齐聚与聚合催化剂的制备和性能研究[D]. 保定: 河北大学, 2002.
Cui Y. Preparation and properties of novel N, N nickel- olefin oligomerization and polymerization catalysts [D]. Baoding: Hebei University, 2002.

[24] Obuah C, Jordaan J H L, Darkwa J. (Ferrocenylpyrazolyl)nickel (II)- catalysed ethylene oligomerisation[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6: 4814-4823.

[25] 张宝军, 王延吉. 乙烯齐聚合成线性α-烯烃镍系催化剂[J]. 化学进展, 2006, 18(1): 52-58.
Zhang B J, Wang Y J. Nickel catalysts for synthesis of linear α-olefin oligomerization from ethylene[J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(1): 52-58.

[26] Song L, Song S, Huang J. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization behavior of neutral nickel complexes bearing n-fluorinated phenyl salicylaldiminato chelate ligands[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2012, 30: 1119-1126.

[27] 李锋, 路世玉, 张宇, 等. 硅烷基 Schiff 碱共价修饰纳米二氧化硅负载过渡金属催化乙烯齐聚性能[J]. 应用化学, 2022, 36 (6): 949-959.
Li F, Lu S Y, Zhang Y, *et al*. Ethylene oligomerization catalyzed by silyl Schiff base covalently modified nano-silica supported by transition metal[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, 36(6): 949-959.

[28] Azoulay J D, Koretz Z A, Wu G, *et al*. Well- defined cationic methallyl alpha- keto- beta- diimine complexes of nickel[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49: 7890-7894.

[29] Rodríguez B, Cortés-Arriagada D, Sánchez-Rodríguez E P, *et al*. $B(C_6F_5)_3$ promotes the catalytic activation of [N,S]- ferrocenyl nickel complexes in ethylene oligomerization[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 550: 228-235.

[30] Ghisolfi A, Fliedel C, Rosa V, *et al*. Combined experimental and theoretical study of bis(diphenylphosphino) (N- thioether)amine-type ligands in nickel(II) complexes for catalytic ethylene oligomerization[J]. Organometallics, 2014, 33: 2523-2534.

[31] Lai Q, Cosio M N, Ozerov O V. Ni complexes of an alane/tris (phosphine) ligand built around a strongly Lewis acidic tris(N-pyrrolyl)aluminum[J]. Chemical Communications, 2020, 56: 14845-14848.

[32] Ortiz de la Tabla 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: 1006-1016.

[33] Feng C, Zhou S, Wang D, *et al*. Cooperativity in highly active ethylene dimerization by dinuclear nickel complexes bearing a bifunctional PN ligand[J]. Organometallics, 2020, 40: 184-193.

[34] Bryliakov K P, Antonov A A. Recent progress of transition metal based catalysts for the selective dimerization of ethylene[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2018, 867: 55-61.

[35] Zhang Y, Jian Z. 2- Phosphine- pyridine- N- oxide palladium and nickel catalysts for ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers[J]. Polymer, 2020, 194: 122410.

[36] Tan C, Qasim M, Pang W, *et al*. Ligand–metal secondary interactions in phosphine–sulfonate palladium and nickel catalyzed ethylene (co)polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 411-416.

[37] Xia J, Zhang Y, Zhang J, *et al*. High- performance neutral phosphine- sulfonate nickel(II) catalysts for efficient ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers[J]. Organometallics, 2019, 38: 1118-1126.

[38] Mu H L, Ye J H, Zhou G L, *et al.* Ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers by benzothiophene-bridged BPMO- Pd catalysts[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019, 38: 579-586.

[39] Zhou G, Mu H, Jian Z. A comprehensive picture on catalyst structure construction in palladium catalyzed ethylene (co) polymerizations[J]. Journal of Catalysis, 2020, 383: 215-220.

[40] Zhang W, Waddell P M, Tiedemann M A, *et al.* Electron- rich metal cations enable synthesis of high molecular weight, linear functional polyethylenes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140: 8841-8850.

[41] Chen M, Chen C. A versatile ligand platform for palladium- and nickel-catalyzed ethylene copolymerization with polar monomers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57: 3094-3098.

[42] Mitsushige Y, Yasuda H, Carrow B P, *et al.* Methylene- bridged bisphosphine monoxide ligands for palladium- catalyzed copolymerization of ethylene and polar monomers[J]. ACS Macro Letters, 2018, 7: 305-311.

[43] Heinicke J, Köhler M, Peulecke N, *et al.* The impact of P substituents on the oligomerization of ethylene with nickel 2-diphenyl and 2- dicyclohexylphosphinophenolate phosphine

catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2004, 225: 16-23.

[44] Carr N, Dunne B J, Mole L, *et al*. Ligand control of agostic M-H-C three-centre, two-electron bonding in bicyclo[2.2.1]hept-2-yl complexes of platinum and palladium. X-Ray crystal structures of [Pt(η^2-C_7H_{10}) {$Bu^{t2}P(CH_2)_2PBu^{t2}$}] and [Pt(C_7H_{11}) {$Bu^{t2}P(CH_2)2PBu^{t2}$}] [BPh_4] [J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1991: 863-871.

[45] Wang J, Alam F, Chang Q, *et al*. Catalytic behavior tuning via structural modifications of silylated- diphosphine Ni(II) complexes for ethylene selective dimerization[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34: e5722.

[46] 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, 2017, 23: 7433-7437.

[47] Mousa A H, Polukeev A V, Hansson J, *et al.* Carboxylation of the Ni – Me bond in an electron-rich unsymmetrical PCN pincer nickel complex[J]. Organometallics, 2020, 39: 1553-1560.

[48] Wang D, Gardinier J R. The electronic properties of Ni(PNN) pincer complexes modulate activity in catalytic hydrodehalogenation reactions[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 2020: 4425-4434.

[49] Tuskaev V A, Zubkevich S V, Saracheno D, *et al*. Nickel(II) complexes with tripodal NNN ligands as homogenous and supported catalysts for ethylene oligomerization[J]. Molecular Catalysis, 2019, 464: 29-38.

[50] Cao C, Fan H, Zhang J, *et al.* Nickel-catalyzed ethylene dimerization based on PNP(NR_2)$_2$ ligands[J]. Catalysts, 2022, 12: 1008.

[51] Gafurov Z N, Zueva E M, Bekmukhamedov G E, *et al*. Benzothiazole- vs. pyrazole-based unsymmetrical (PCN) pincer complexes of nickel(II) as homogeneous catalysts in ethylene oligomerization[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2021, 949: 121951.

Selective Oligomerization of Ethylene Catalyzed by Nickel Complex

Qing Zhao, Suling Hu, Wei Wu, Dandan Yuan, Guoliang Mao

(*Provincial Key Laboratory of Polyolefin New Materials, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China*)

ABSTRACT: α-olefin is a kind of important chemical raw material which can be used in the production of polyolefin, synthetic lubricating oil, surfactant and other products, and is mainly produced by ethylene oligomerization process. The catalyst plays an important role in the oligomerization of ethylene. In the study of this kind of catalyst, some nickel complex catalysts have been paid more attention because of their excellent catalytic performance, good development and application prospects. In this paper, the development of ethylene oligomerization catalyzed with nickel-based ligands such as monodentate ligands, bidentate ligands, multi-dentate ligands and the product selectivity was introduced. The breakthrough and research achievements of nickel-based catalysts in recent years were reviewed, and the future research direction in this field was prospected.

Keywords: α-olefin; nickel-based catalyst; ethylene oligomerization; selectivity; ligand structure