第 42 卷第 5 期 高分子材料科学与工程 Vol.42, No.5
2026 年 5 月 POLYMER MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING May 2026
http://pmse.scu.edu.cn

基于 PCCP 配体的铬系催化剂在乙烯选择性齐聚中的应用进展

陈 龙, 刘 振
(华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

摘要:乙烯选择性齐聚作为制备 1-己烯和 1-辛烯的关键技术,在高端聚烯烃材料及精细化学品领域占据重要地位。以 PCCP 配体为核心的催化体系凭借其优秀的催化活性和产物分布可调控性,成为当下选择性齐聚领域的研究热点。该综述梳理了不同反应条件下各类 PCCP 配体在齐聚反应中的催化性能,总结了温度和压力对齐聚反应的影响规律,阐述了配体 P 上取代基和碳桥上取代基空间位阻及电子效应对催化活性和产物选择性的调节作用,介绍了密度泛函理论(DFT)和机器学习在筛选高性能配体中的应用情况,对选择性齐聚技术未来的发展方向进行了探讨。

关键词:乙烯选择性齐聚;PCCP 配体;铬系催化剂;1-己烯;1-辛烯
中图分类号:TQ221.21⁺1 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)05-0166-15

线型 α-烯烃(Linear α-olefins, LAO)是工业生产线型低密度聚乙烯、聚烯烃弹性体、表面活性剂和其他高附加值产品的重要中间体[1~5]。乙烯齐聚法凭借其优异的催化活性、可控的产物分布和良好的经济效益,成为现代 LAO 工业生产的主流技术。乙烯齐聚法分为非选择性齐聚和选择性齐聚。乙烯非选择性齐聚虽然能生成碳数符合 Schulz-Flory 或 Poisson 分布的 α-烯烃[1, 6],但是对于特定碳数的 α-烯烃选择性较差,需经过一系列高成本的分离过程才能得到指定的 α-烯烃。目前 C_4 到 C_8 的烯烃占据了 α-烯烃的主要市场,需求量最大,非选择性齐聚工艺的产能远不能满足市场需求。选择性齐聚对于特定碳数的 α-烯烃具有很高的选择性,所得产品纯度较高,且后续分离流程简便、成本低廉,可有效弥补非选择性齐聚的技术弊端。

选择性三聚和四聚是齐聚领域的研究热点,主要涉及的催化体系有铬系、钛系、锆系和钽系等,其中,铬系催化体系在选择性三聚和四聚方面均具有优异的性能,是目前研究最广的催化体系。在选择性三聚与四聚催化体系中,双齿及多齿膦骨架作为配体的核心结构被广泛采用,包括 PNP[7](如双(二苯基膦)(异丙基)胺)、PCCP[8,9](如(1,2-二(二苯基膦)乙烯))、PCCN[10](如 2-(二异丙基膦基)-N-均三甲苯基-1-苯乙基-1-亚胺)、PCNP[11](如 N-[(二苯基膦基)甲基]-N-(1-萘基)-1,1-二苯基膦胺)、PCSiP(如三(二苯基膦甲基)甲基硅烷)[12,13]等类型。

本文聚焦 PCCP 配体骨架,系统性地总结了由 PCCP 配体、铬前驱体和助催化剂组成的催化体系及其齐聚反应结果,讨论了密度泛函理论(Density functional theory, DFT)和机器学习方法在筛选高性能 PCCP 配体方面的应用。从目前的研究趋势来看,PCCP 配体骨架在催化乙烯选择性三聚及四聚反应方面具有良好的发展潜力。

1 PCCP 配体的催化性能

1.1 单碳桥联的 PCP 配体

2008 年, Sasol 公司的 Overett 等[8]将一系列 PCCP 配体应用在铬催化乙烯选择性齐聚反应上,其

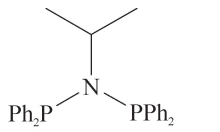
doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0075
收稿日期: 2025-05-24
基金项目: 国家自然科学基金-面上基金项目(22171084)
通讯联系人: 刘振, 主要从事催化剂分子设计与应用开发研究, E-mail: liuzhen@ecust.edu.cn

中不饱和键桥联的 PCCP 配体表现出最优秀的性能。60 ℃,5.0 MPa 的乙烯压力下,以甲基环己烷为溶剂,在 MMAO-3A(Modified methylaluminoxane-3A,改性甲基铝氧烷 3A 型,500 当量)的活化下,结果如 Fig.1 所示。图中 1/$CrCl_3(THF)_3$ 表示原位反应;$[2CrCl_2(\mu\text{-}Cl)_2]_2$ 是配体与 $CrCl_3(THF)_3$ 反应得到的二聚体络合物;3-$CrCl_3(THF)_3$ 是配体与 $CrCl_3(THF)_3$ 反应得到的单体络合物。PNP 配体 1 的催化活性为 1868 kg/(g Cr·h),1-己烯选择性为 14.1%,1-辛烯选择性为 69.3%,PE 占产物质量 0.8%。以 PNP 配体 1 作为对照,相同条件下,单碳连接的双齿膦配体 2 仅有 21 kg/(g Cr·h)的催化活性,并且产品分布满足 Schulz-Flory 分布,表现出了非选择性齐聚体系的特征[14~16]。与 PNP 具有类似结构的配体 2 未能如预期般表现出选择性齐聚的催化特征,这是因为该配体在齐聚反应时与烷基金属发生了去质子反应[17,18]。研究人员通过取代基修饰增加配体的碱性,将 P 上的苯基换为异丙基后成功得到可催化乙烯选择性齐聚的配体 3。在相同温度和压力下,配体 3 的催化活性增加至 174 kg/(g Cr·h),1-辛烯选择性为 62.3%,但聚乙烯占比达 4.7%。由于副产物聚乙烯会缠绕在搅拌桨、釜体和管道上,影响工业过程的连续化生产,因此,聚乙烯占比较高的催化体系在工业上的应用价值不高[19,20]。

1.2　碳碳单键桥联的 PCCP 配体

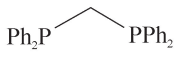
相比于单碳连接的膦配体,双碳桥联的膦配体催化性能更加优秀(Fig.2)。碳碳单键桥联的配体 4 催化活性达 144 kg/(g Cr·h),1-辛烯选择性为 59.3%,聚乙烯占总产品的 4.9%;配体 5 碳桥更长,P 与 Cr 配位时咬合角过大,配体与金属中心形成的配合物稳定性较低,导致配体 5 的催化性能显著下降。

2013 年,Zhang 等[9]对该类配体进行改良,报道了不对称型饱和单键桥联的配体 6 和 7。在 40 ℃,4.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(500 当量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应,结果发现,碳桥上取代基空间位阻更大的配体 7 具有更好的催化性能,催化活性达 937 kg/(g Cr·h),1-辛烯选择性为 53.6%,聚乙烯产量为 5.8%。



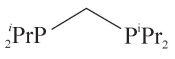
1

1/$CrCl_3(THF)_3$/MMAO-3A
/Methylcyclohexane
60 ℃, 5.0 MPa
Act. 1868 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 14.1%
cyc-C_6 4.4%
1-C_8 69.3%
PE 0.8%



2

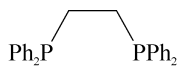
$[2CrCl_2(\mu\text{-}Cl)]_2$/MMAO-3A
/Methylcyclohexane
60 ℃, 5.0 MPa
Act. 21 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel. Schulz-Flory distribution



3

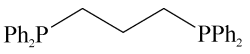
3$CrCl_3(THF)$/MMAO-3A
/Methylcyclohexane
60 ℃, 5.0 MPa
Act. 174 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 14.5%
cyc-C_6 12.0%
1-C_8 62.3%
PE 4.7%

Fig. 1　PNP ligand, PCP ligands and their catalytic performance[8]



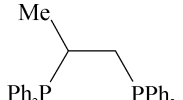
4

$[4CrCl_2(\mu\text{-}Cl)]_2$/MMAO-3A
/Methylcyclohexane
60 ℃, 5.0 MPa
Act. 144 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 15.7%
cyc-C_6 8.7%
1-C_8 59.3%
PE 4.9%



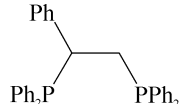
5

$[5CrCl_2(\mu\text{-}Cl)]_2$/MMAO-3A
/Methylcyclohexane
60 ℃, 5.0 MPa
Act. 13 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 8.6%
cyc-C_6 8.1%
1-C_8 30.3%
PE 24.3%



6

$[6CrCl_2(\mu\text{-}Cl)]_2$/MMAO-3A
/Methylcyclohexane
40 ℃, 4.0 MPa
Act. 577 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 13.6%
cyc-C_6 10.4%
1-C_8 64.7%
PE 3.3%



7

$[7CrCl_2(\mu\text{-}Cl)]_2$/MMAO-3A
/Methylcyclohexane
40 ℃, 4.0 MPa
Act. 937 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 28.9%
cyc-C_6 9.9%
1-C_8 53.6%
PE 5.8%

Fig. 2　Carbon-bridged diphosphine ligands reported by Sasol and Zhang along with their catalytic performance[8,9]

1.3 苯环桥联的 PCCP 配体

在 Overett 等[8]报道的一系列 PCCP 配体中，苯环桥联的 PCCP 配体（Fig.3，配体 8）表现出最优秀的催化性能，催化活性高达 2240 kg/（g Cr·h），1-辛烯选择性 56.8%，聚乙烯仅 0.9%。与饱和单键的 PCCP 配体对比发现，碳桥的刚性是决定催化性能的关键因素之一，苯基的刚性较强，在进行齐聚反应时不易发生形变，配体与金属中心的配位环境较稳定，因此，催化活性较高。

PNP 催化体系在反应开始前将配体、铬源与助

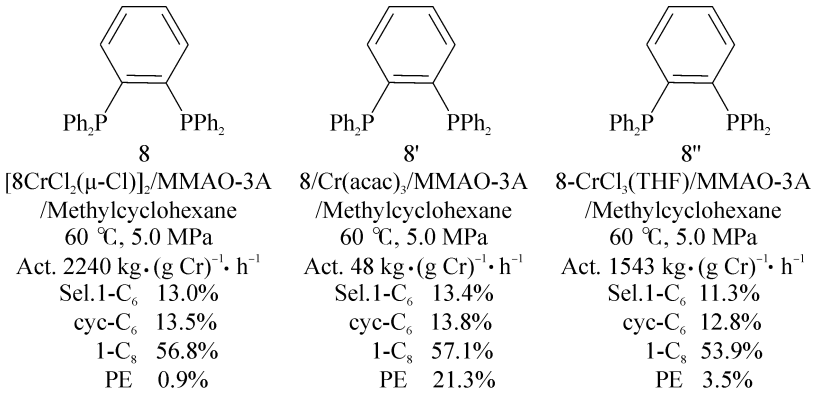


Fig. 3 Oligomerization results of in-situ reaction (8′) and ex-situ reaction (8 and 8″)[8]

催化剂混合即可原位生成催化剂，从而规避预催化剂络合物的制备流程[7]。受此启发，研究团队考察了 PCCP 体系中原位制备的催化剂和非原位制备的预催化剂络合物在齐聚性能上的差异性，报道了 PCCP 配体的 2 种络合方式，以配体 8（Fig.3）为例，第 1 种是以甲苯为溶剂，使用 $CrCl_3(THF)_3$ 与配体在 80 ℃反应形成难溶的二聚体络合物[$8CrCl_2(\mu\text{-}Cl)_2]_2$（Fig.4，路径（a）），该络合物在齐聚反应中经助催化剂作用分解为单体；第 2 种是以四氢呋喃为溶剂，在室温反应形成可溶的单体络合物 8-$CrCl_3$（THF）（Fig.4，路径（b））。

原位反应与非原位反应的结果如 Fig.3 所示。催化活性方面，二聚体络合物的催化活性最高，单体络合物的活性次之，为 1543 kg/（g Cr·h），进行原位反应时，催化体系的活性仅为 48 kg/（g Cr·h）；α-烯烃的选择性方面，三者的选择性没有太大变化；聚乙烯产量方面，单体络合物的聚乙烯占比较高，达 3.5%，而原位反应聚乙烯占比达 21.3%，这说明在原位催化体系中存在大量未配位的 Cr，导致聚合物产量显著增加。综合考虑催化活性和产物选择性，采用路径 a 的方式将 PCCP 配体与 Cr 络合后进行反应是最佳选择。

2023 年，Zhang 等[21]对苯基桥联的 PCCP 配体进行改良，报道了配体 9～15 的催化体系，研究了 P 原子上取代基对催化性能的影响。在 60 ℃、4.5 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A（800 当

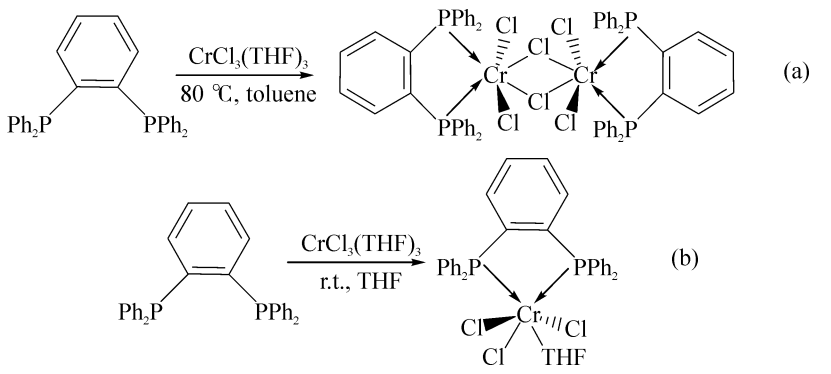


Fig. 4 Coordination methods of PCCP ligands[8,20]

量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应,结果如 Fig.5 所示。双环己基取代的配体 9 催化活性最高,达 2132 kg/(g Cr·h),1-己烯和 1-辛烯共选择性达 92.2%,但 1-辛烯选择性仅 9.7%,对比之前的配体可以发现,大部分具有极高活性和高共选择性的配体都是 1-己烯占比较大,而 1-辛烯占比较小。比较配体 9~11 发现,随着 P 原子上取代基空间位阻增大,催化活性不断上升,1-己烯占比逐渐提高。从配体取代基的电子效应来看,相比苯基/烷基(环烷基)取代的配体 12~14,双烷基(环烷基)取代的配体 9~11 表现出更高的催化活性,再次验证了强供电子取代基对于催化活性的有利影响。

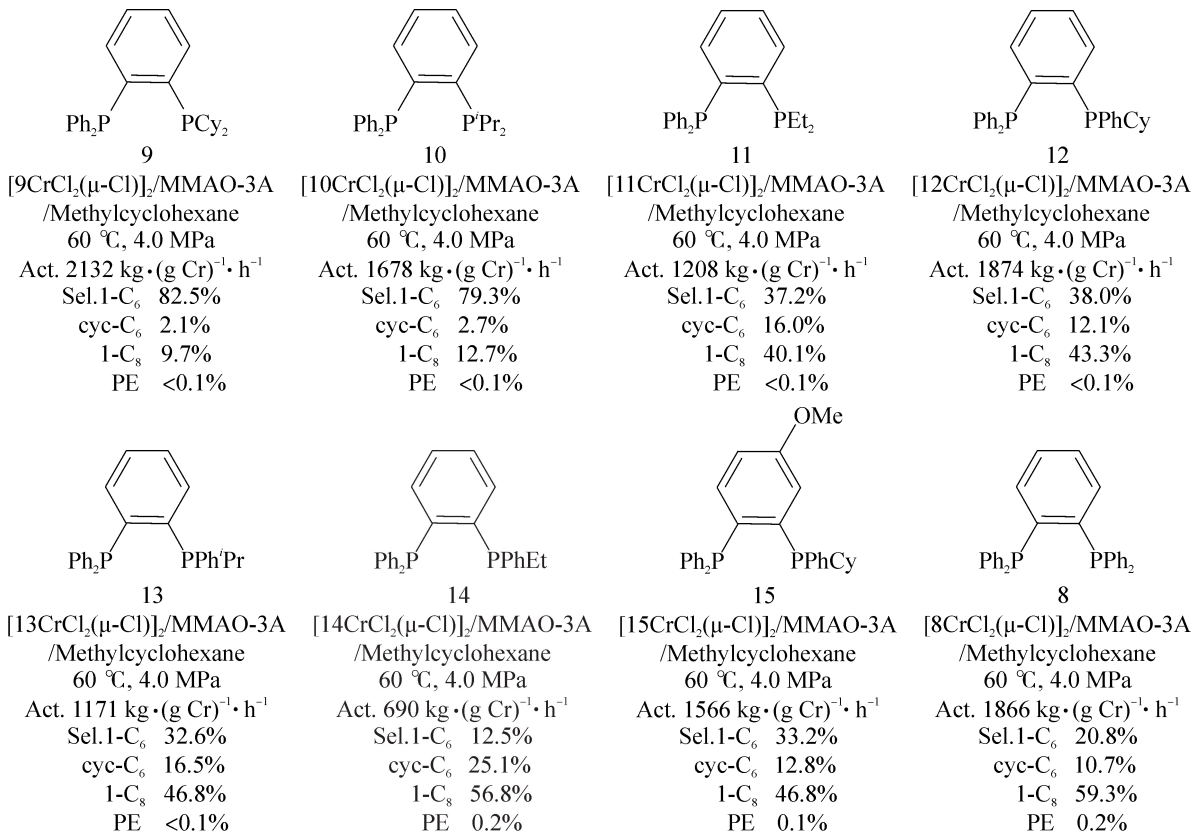
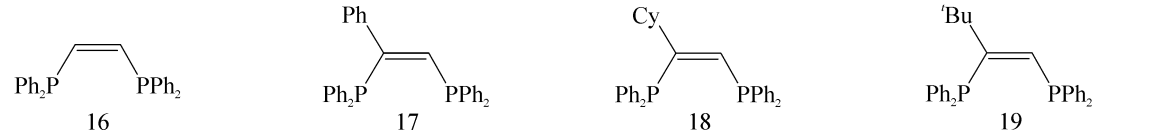


Fig. 5　Phenyl-bridged PCCP ligands with different substituents on the phosphorus atom and their catalytic performance[21]

1.4　碳碳双键桥联的 PCCP 配体

在 Sasol 公司报道的 PCCP 配体中,不饱和双键桥联的配体 16 同样表现出了良好的催化活性,达 303 kg/(g Cr·h),1-辛烯选择性 46.7%,聚乙烯占总产品的 5.2%[8]。2013 年,Zhang 等[9]对该类 PCCP 配体进行改良,将不对称 PCCP 配体首次应用于选择性齐聚反应(Fig.6)。在 40 ℃、4.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(500 当量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应。随着碳桥上取代基空间位阻增加,催化活性呈现出持续上升的趋势,空间位阻最大的叔丁基配体 19 表现出最高的反应活性,达 1926 kg/(g Cr·h)。选择性方面,1-己烯选择性随着碳桥上取代基空间位阻的增大而增加,但 1-辛烯选择性随位阻的增大而减小,这是因为叔丁基等大位阻基团会压迫它这一侧的苯基膦基团,苯基膦基团进而压迫金属中心,在金属中心周围形成更加拥挤的配位环境,导致金属环进行环增长反应时受到更大阻力,最终促使反应表现出更高的三聚活性[22]。

尽管 Zhang 等报道的不对称配体表现出了较高的催化活性,但这类配体在 1-己烯和 1-辛烯共选择性方面仍有提升空间。Jiang 等[23]通过修饰 P 原子上取代基进一步改良了该体系(Fig.7)。在 45 ℃、1.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(500 当量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应,双



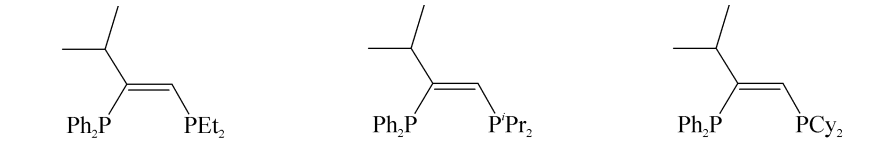
16
[16$CrCl_2$(μ-Cl)]$_2$/MMAO-3A /Methylcyclohexane
60 ℃, 5.0 MPa
Act. 303 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 7.3%
cyc-C_6 17.3%
1-C_8 46.7%
PE 5.2%

17
[17$CrCl_2$(μ-Cl)]$_2$/MMAO-3A /Methylcyclohexane
40 ℃, 4.0 MPa
Act. 984 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 17.6%
cyc-C_6 17.5%
1-C_8 52.5%
PE 5.2%

18
[18$CrCl_2$(μ-Cl)]$_2$/MMAO-3A /Methylcyclohexane
40 ℃, 4.0 MPa
Act. 1900 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 23.1%
cyc-C_6 14.3%
1-C_8 50.3%
PE 0.2%

19
[19$CrCl_2$(μ-Cl)]$_2$/MMAO-3A /Methylcyclohexane
40 ℃, 4.0 MPa
Act. 1926 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 39.8%
cyc-C_6 8.1%
1-C_8 40.4%
PE 0.1%

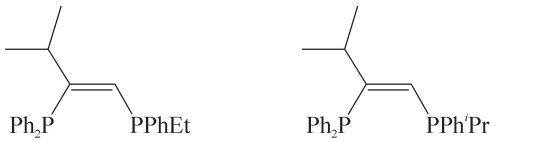
Fig. 6 Asymmetric PCCP ligands with saturated and unsaturated carbon bridges and their catalytic performance[9]



20
[20$CrCl_2$(μ-Cl)]$_2$/MMAO-3A /Methylcyclohexane
45 ℃, 1.0 MPa
Act. 68 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 50.4%
cyc-C_6 6.7%
1-C_8 32.8%
PE trace

21
[21$CrCl_2$(μ-Cl)]$_2$/MMAO-3A /Methylcyclohexane
45 ℃, 1.0 MPa
Act. 146 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 77.2%
cyc-C_6 0.1%
1-C_8 11.0%
PE 0.2%

22
[22$CrCl_2$(μ-Cl)]$_2$/MMAO-3A /Methylcyclohexane
45 ℃, 1.0 MPa
Act. 204 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 79.3%
cyc-C_6 0%
1-C_8 6.4%
PE 0.2%



23
[23$CrCl_2$(μ-Cl)]$_2$/MMAO-3A /Methylcyclohexane
45 ℃, 1.0 MPa
Act. 80 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 47.9%
cyc-C_6 8.2%
1-C_8 32.1%
PE 0.2%

24
[24$CrCl_2$(μ-Cl)]$_2$/MMAO-3A /Methylcyclohexane
45 ℃, 1.0 MPa
Act. 20 kg·(g Cr)$^{-1}$·h^{-1}
Sel.1-C_6 84.5%
cyc-C_6 6.0%
1-C_8 2.2%
PE 0.3%

Fig. 7 PCCP ligands with various substituents introduced on the phosphorus atom and their catalytic performance[23]

环己基取代的配体 22 具有最高的催化活性,达 204 kg/(g Cr·h),1-己烯和 1-辛烯共选择性达 85.7%。对比配体结构与选择性的关系发现,P 上取代基的影响与碳桥上取代基的影响规律相似,大空间位阻基团能促进 1-己烯生成,同时抑制 1-辛烯的生成。

配体 21 兼具催化活性高(146 kg/(g Cr·h))和共选择性高(88.2%)的特点。单晶 X 射线衍射检测到该配体络合物的咬合角为 81.7°,略大于配体 19 的咬合角(81.4°)[9],表明配体 21 的空间位阻略大于配体 19,但由于配体 21 存在 2 个可促进 1-己烯生成的烷基供电子基团,其 1-己烯选择性显著优于配体 19。

同年,Zhang 等[24]研究了碳桥上不同取代基和 P 原子上不同取代基对齐聚反应的影响(Fig.8),考察了温度和压力对催化活性和选择性的影响。在 60 ℃、4.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(800 当量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应。配体 26 表现出最高的催化活性,达 5243 kg/(g Cr·h),1-己烯和 1-辛烯共选择性 88.3%,聚乙烯选择性<0.1%。其他配体的催化活性均达到 1000 kg/(g Cr·

h)以上,聚乙烯选择性均在 1% 以下。除配体 33 以外,其余配体的共选择性均在 80% 以上,相较于配体 17~19,催化性能得到显著提升。

配体 25~27 的碳桥上引入了苯基(吸电子基团)、环己基(供电子基团)和叔丁基(大位阻的供电子基团),比较其催化活性可以发现,碳桥上引入供电子基团能有效提升催化活性,叔丁基虽是供电子基团,但其较大的空间位阻抑制了活性中心与乙烯配位,导致整体催化性能低于环己基取代的配体。基于配体 25 和 26,将 P 原子上的环己基替换为空间位阻相对较小的异丙基和乙基得到配体 28~30,该策略虽降低了催化剂活性,但通过降低空间位阻使乙烯能进一步配位,从而提高了 1-辛烯选择性。乙基配体 30 的空间位阻最小,1-辛烯选择性最高,达 49.6%。苯基/烷基(环烷基)组合的配体 31~33 在维持高催化活性的同时有效提升了 1-辛烯选择性,其中空间位阻相对较小的配体 33 表现出最高的 1-辛烯选择性(63.6%)。值得注意的是,双烷基(环烷基)膦配体 26 和 29 的催化活性显著高于与其结构相对应的苯基/烷基(环烷基)膦配体 31 和 32,这种差异凸显了配体电子特性对催化活性的关键影响,供电子能力更强的基团通过提升金属中心的电子云密度,促进催化循环中乙烯的活化与插入,从而有效提升催化活性。引入供电子基团有利于生成 1-己烯,因此,双烷基(环烷基)膦配体 26 和 29 倾向于乙烯三聚。苯基/烷基(环烷基)膦配体 31 和 32 引入

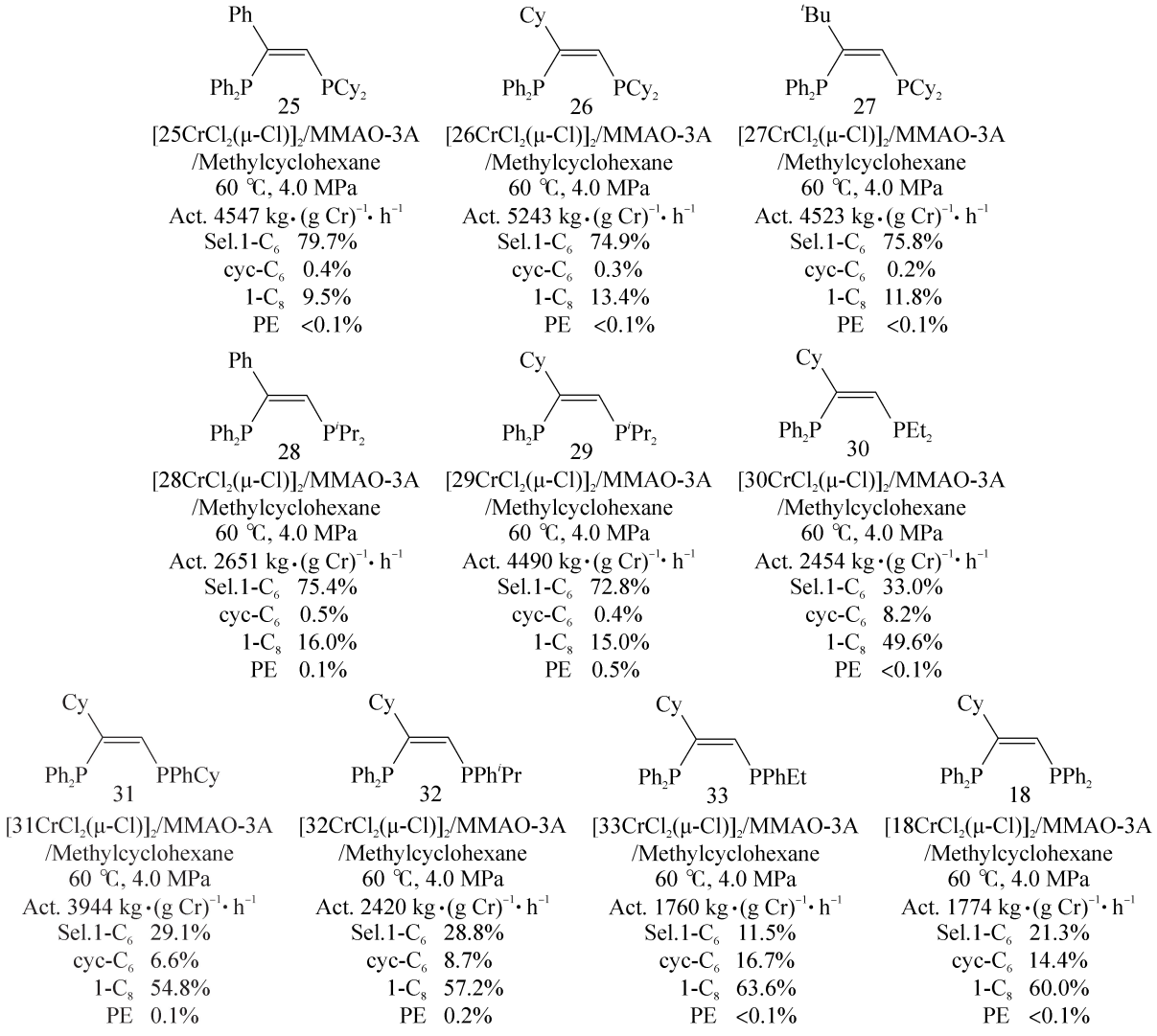


Fig. 8　PCCP ligands with diverse substituents on the phosphorus atom and carbon bridge, along with their catalytic performance[24]

吸电子的苯基,在苯基和烷基(环烷基)的协同作用下,体系更加倾向于四聚,并且由于含有供电子基团,其催化活性相比于双苯基配体 18(1774 kg/(g Cr·h))均有不同程度的提升,表明苯基和烷基(环烷基)的协同作用有利于调控产物分布和维持催化活性。

2024 年,Zhang 等[25]进一步研究了长链取代基和苯基/烷基(环烷基)膦配体对齐聚反应的影响。在 60 ℃、4.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(1000 当量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应,结果如 Fig.9 所示。配体 24 在 4 MPa 下,催化活性升至 1895 kg/(g Cr·h),1-辛烯选择性提高到 61.5%,而在 1 MPa 下 1-辛烯选择性仅为 2.2%,与高压提升催化活性和 1-辛烯选择性的结论相符。配体 36,24,34 和 35 的空间位阻依次增加,催化活性随着空间位阻增加而上升,配体 35 的催化活性达到 4172 kg/(g Cr·h),但表现出最低的 1-辛烯选择性,仅 43.3%,说明空间位阻增加导致 1-辛烯选择性下降,与

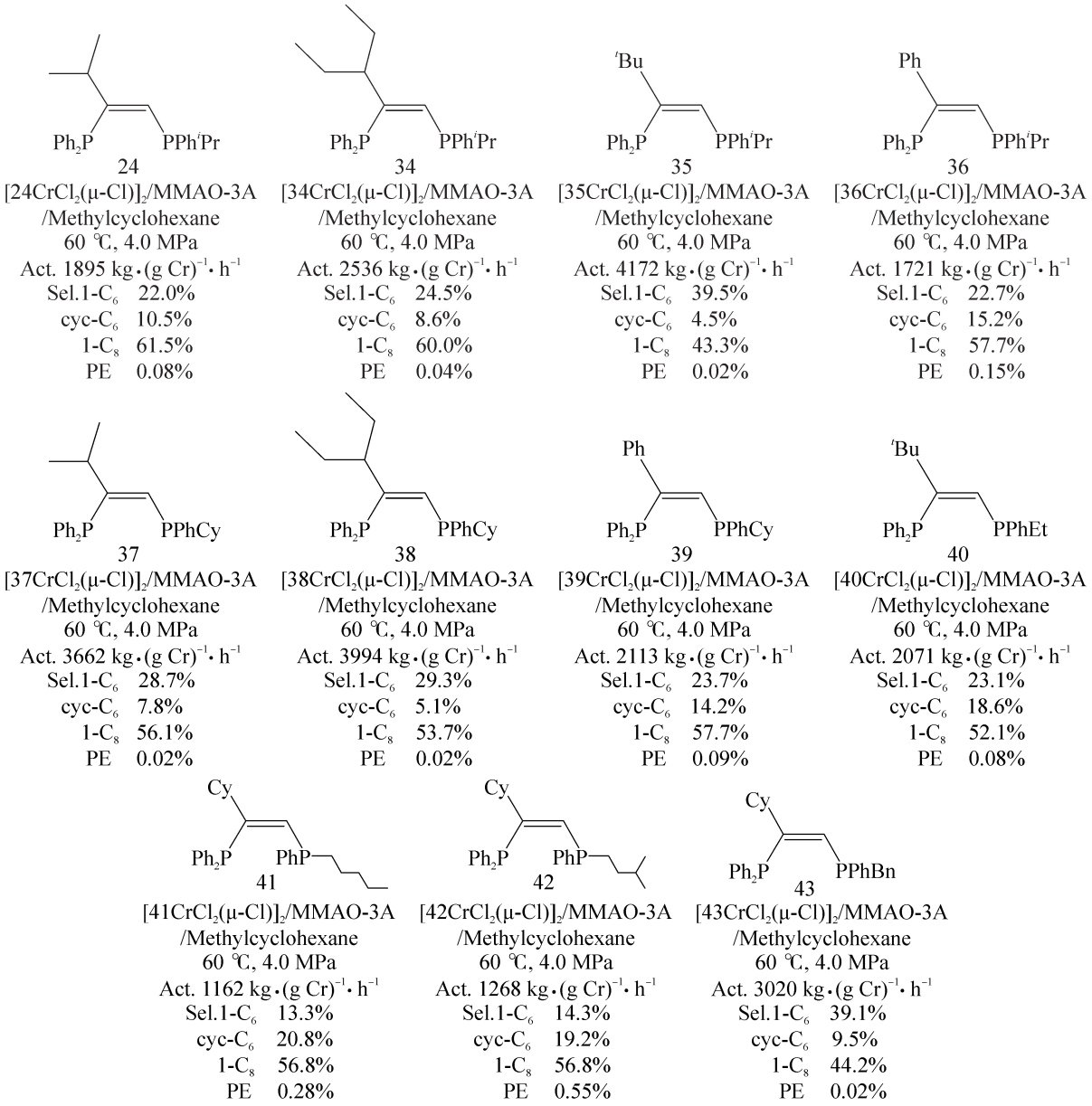


Fig. 9 PCCP ligands with long-chain and branched substituents on the phosphorus atom and carbon bridge, along with their catalytic performance[25]

之前的结论一致。P 上环己基取代的配体 37~39 表现出比异丙基取代的配体 24,34 和 36 更高的催化活性,而异丙基取代的配体 35 比乙基取代的配体 40 高出了近 1 倍的催化活性,表明适当地增加空间位阻能对金属活性中心起到更好的保护作用,从而提高催化活性。

研究者们在探索 PNP 配体 N 上取代基的影响时发现,α-碳原子(直接连接 N 原子的碳原子)对催化剂活性和选择性的影响最为显著,β-碳原子的影响次之,远离这两类碳原子时,取代基的影响逐渐减弱[26,27]。配体 34 可认为是在异丙基远端延长碳链来增加配体 24 的空间位阻,但是比较二者的齐聚反应结果可发现,这种修饰策略并不会显著影响催化体系的活性和选择性,说明上述结论在 PCCP 催化体系中也适用。为了进一步研究支链的影响,研究者们合成了 P 原子上具有直链的配体 41、γ 支链的配体 42 和 β 支链的配体 43。与乙基取代的配体 33(Fig.8)对比发现,延长碳链或引入 γ 支链的策略对催化性能影响甚微,但是苯甲基取代的配体 43 表现出了优异的性能,催化活性达到了 3020 kg/(g Cr·h),1-己烯和 1-辛烯的共选择性达 83.3%,聚乙烯的含量降低至 0.02%。这说明在 P 原子取代基上的 β 支链可通过空间位阻效应优化金属中心配位环境,显著提升整体催化性能。

上述 PCCP 配体均在碳桥取代基的同侧 P 原子上进行修饰,未考虑两侧 P 原子上取代基的变化。

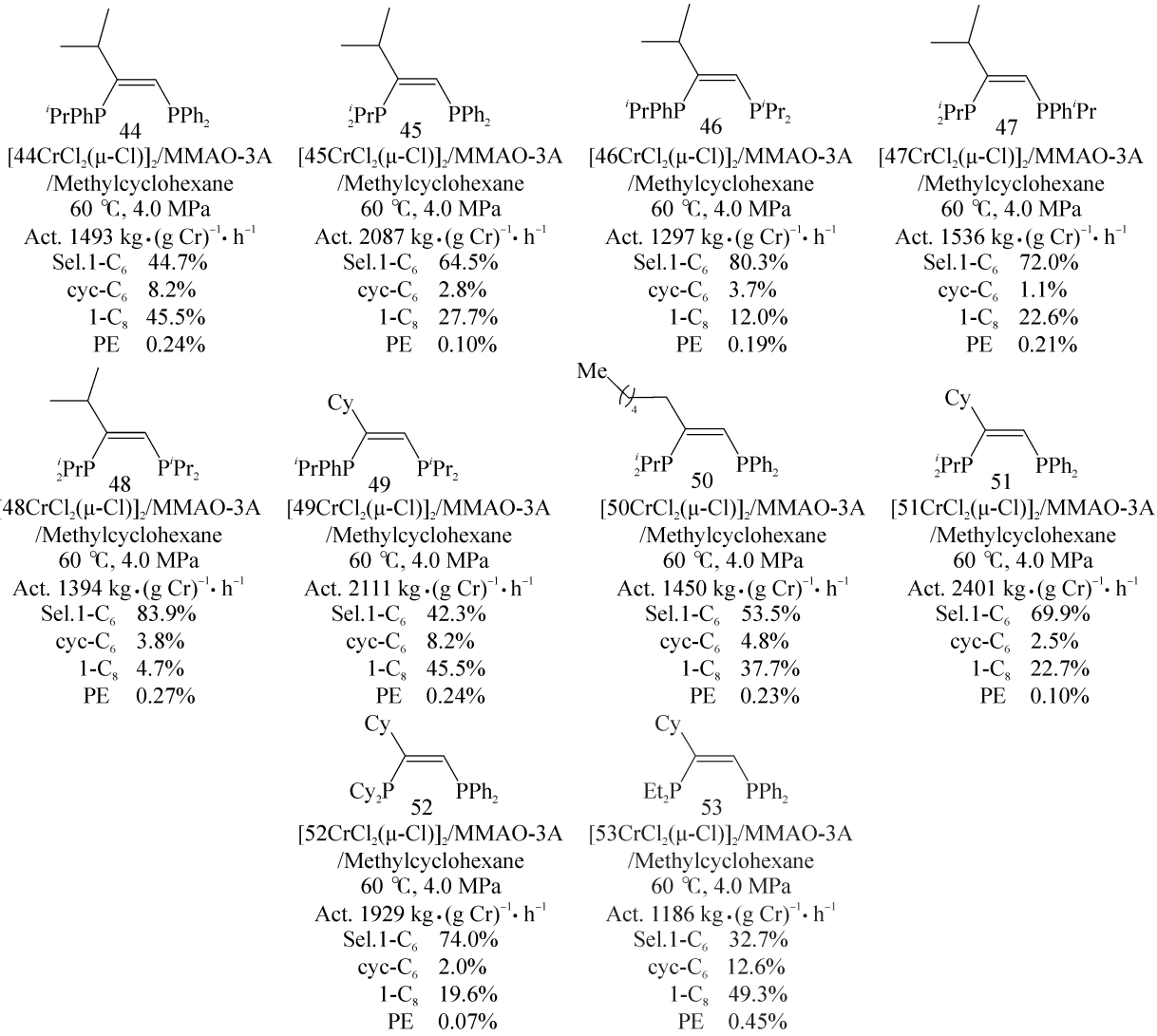


Fig. 10　PCCP ligands with different substituents on phosphorus atoms and the carbon bridge, along with their catalytic performance[28]

2025 年 Zhang 等[28]研究了两侧 P 原子上取代基对催化活性的影响。在 60 ℃、4.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(1000 当量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应,结果如 Fig.10 所示。这类配体的催化性能进一步上升,1-己烯和 1-辛烯共选择性均在 80% 以上,最高可达 94.6%。从配体 24(Fig.9)和 44 的齐聚结果来看,虽然在碳桥取代基邻近位置引入异丙基,催化活性降低至 1493 kg/(g Cr·h),但 1-己烯选择性升至 44.7%,共选择性升至 90.2%,且聚乙烯副产物含量维持在极低水平,这归功于碳桥上取代基与邻近 P 上基团之间更强的排斥作用,这种排斥作用适当地增加了配体的空间位阻。随着 P 原子上异丙基逐渐增加(配体 44 至 48),1-己烯选择性不断上升,而 1-辛烯选择性随之下降。通过不断地排列组合得到了综合性能最优的配体 47,该体系表现出 1536 kg/(g Cr·h)的高催化活性,同时 1-己烯和 1-辛烯的共选择性也高达 94.6%。

配体 49 通过碳桥上环己基与 P 上异丙基的协同作用,在保持 2111 kg/(g Cr·h)高活性的前提下,实现了 45.5% 的 1-辛烯选择性和 0.24% 的聚乙烯产量,表现出优异的综合性能。将苯基替换为供电子的异丙基得到配体 51,供电子基团的引入提高了催化活性,促进了 1-己烯的产生,其催化活性达 2401 kg/(g Cr·h),1-己烯选择性提升至 69.9%。得益于 1-己烯选择性的提高,该配体的共选择性达 92.6%。将配体 51 的异丙基替换为供电能力更强的环己基后得到配体 52,1-己烯的选择性提升至 74.0%,但催化活性并没有进一步提升,这源自空间位阻的影响,该配体的碳桥上已经引入了大空间位阻的环己基,在邻近的 P 原子上继续引入 2 个环己基会导致空间位阻过大,对于金属中心形成过度保护,阻碍乙烯的插入,因此,催化活性反而下降。引入空间位阻更小的乙基(配体 53)也导致了催化活性的降低,因为乙基空间位阻太小,无法对金属中心进行有效保护,导致催化活性下降且产生较多聚乙烯。不过较小的空间位阻为乙烯的进一步插入提供了空间,因此,1-辛

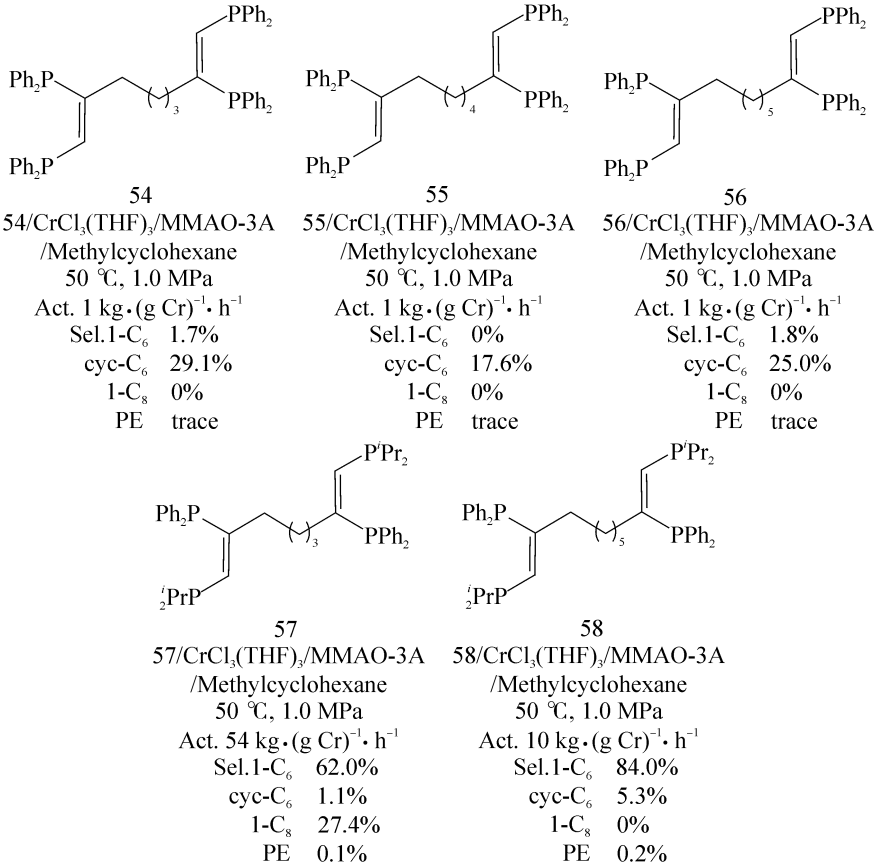


Fig. 11 Binuclear PCCP ligands and their catalytic performance[33]

烯的选择性提升至 49.3%。配体 50,45 和 51 碳桥取代基的空间位阻依次递增,催化活性和 1-己烯选择性依次增加,说明该体系中碳桥取代基的空间位阻对催化性能起着关键作用。

1.5　多位点 PCCP 配体

在考察 PNP 配体催化性能的过程中,研究者们发现多位点 PNP 配体同样具有良好的催化活性[26,29~32],PNP 配体与 PCCP 配体在齐聚体系中表现出相似的构效关系,这启发了研究者们将体系拓展至具有多位点的 PCCP 配体。Jiang 等[33]以二炔烃为原料成功合成了双位点的 PCCP 配体。在 50 ℃、1.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(500 当量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应,结果如 Fig.11 所示。配体 54~56 的齐聚活性较低,且 1-己烯和 1-辛烯选择性仅个位数。配体 57 表现出与单位点 PCCP 配体相近的催化性能,1-己烯和 1-辛烯共选择性达 89.4%。这种差异源自配体 57 带有的双异丙基,其供电子能力有效提升了催化性能[24]。另一方面,碳桥长度对于催化性能也有关键影响,较短的碳桥增强了配体的刚性并优化了金属中心的配

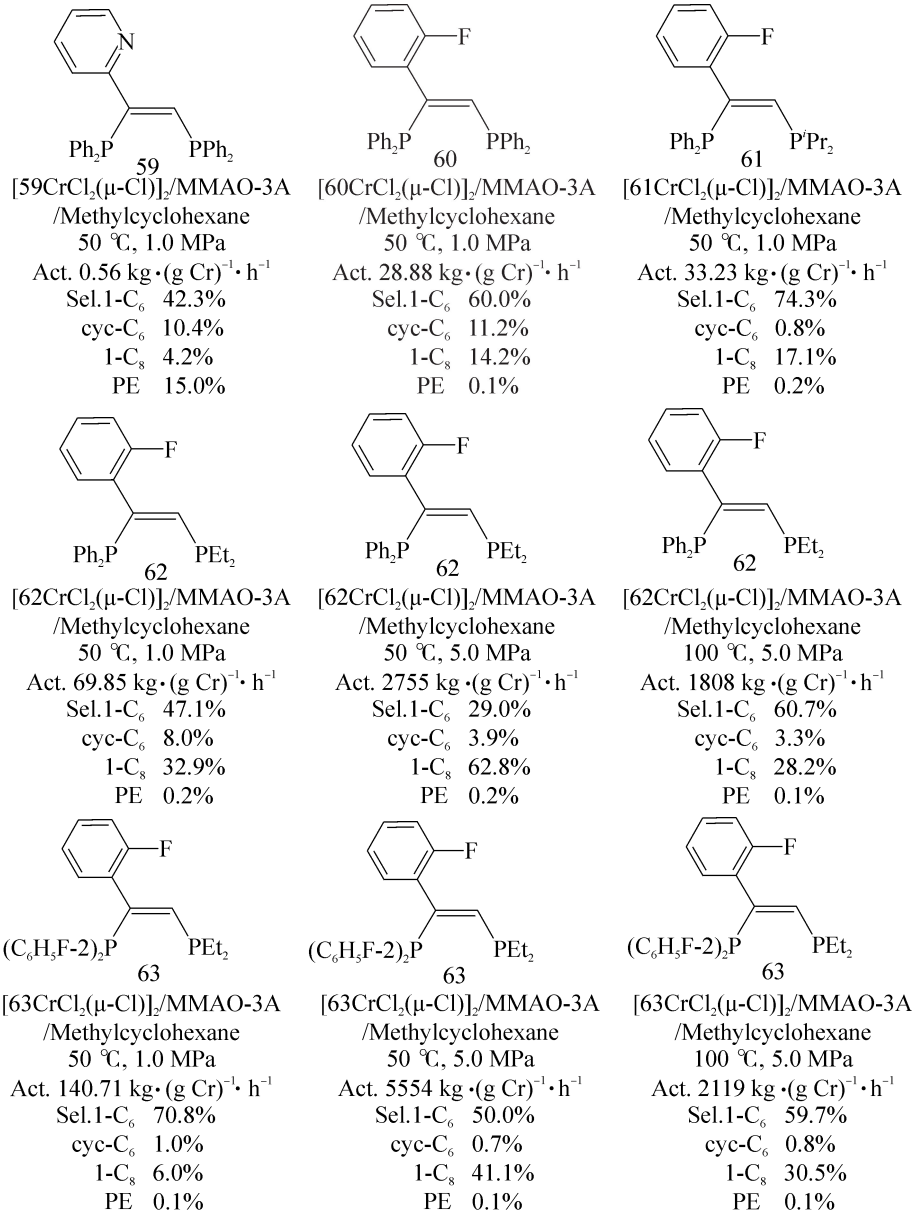


Fig. 12　PCCP ligands with ortho-fluorophenyl substitution on the carbon bridge and their oligomerization results[36]

位环境,避免活性中心因过度分离而失活,因此,配体 57 的催化性能比 58 更优秀。

1.6 含有 F 原子的 PCCP 配体

尽管选择性齐聚技术可以针对性地满足市场需求,具有很高的经济效益,但其工业化过程中仍存在一些亟待解决的关键问题,其中一个难题在于反应过程中生成的聚乙烯,它们会在工艺流程中造成严重的管线堵塞[34]。解决方案之一是提高反应温度以溶解齐聚过程中生成的聚乙烯。要实现这一工艺优化必须确保催化剂在 100 ℃以上的反应温度下仍能保持稳定,然而,大多数铬系齐聚催化剂在较高反应温度下会因降解反应或异构化反应而失活[35]。Jiang 等[36]通过在碳桥的苯基上引入 F 原子来提高催化剂的热稳定性,在 50 ℃、1.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(500 当量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应,结果如 Fig.12 所示。氮杂环取代的配体 59 催化活性较差,并且聚乙烯产量达 15.0%,说明催化剂在反应过程中不稳定并且存在聚合反应的活性物种。配体 62 和 63 在 1 MPa 时表现出最好的催化活性,选取这 2 个配体在 100 ℃、5.0 MPa 乙烯压力下进行反应,对于配体 62,50 ℃时催化活性为 2755 kg/(g Cr·h),100 ℃时仍具有 1808 kg/(g Cr·h)的催化活性,下降幅度并不大,由于温度上升,1-己烯选择性升至 60.7%,聚乙烯选择性仅 0.1%;配体 63 在 50 ℃时催化活性高达 5554 kg/(g Cr·h),1-己烯和 1-辛烯的比例接近 1∶1,并且共选择性达 91.1%;100 ℃时,尽管催化活性下降了 1 倍,但仍高达 2119 kg/(g Cr·h),共选择性达 90.2%。二者均展现出良好的热稳定性,在 100 ℃能有效抑制聚乙烯副产物的生成,减少工业反应器中聚合物沉积导致的管道堵塞现象,具有良好的工业化应用潜力。

1.7 半刚性 PCCP 配体

Zhang 等[37]报道了一类新型 PCCP 配体,该类配体通过柔性的单键进行桥联,碳桥取代基上引入了刚性双键单元,因此被称为半刚性 PCCP 配体,该体系可在双键结构单元和 2 个 P 取代基团处进行结构修饰。在 60 ℃、4.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(1000 当量)为助催化剂的条件下进行齐聚反应,结果如 Fig.13 所示。P 上双苯基取代的配体 64~66 均表现出了良好的四聚选择性,其

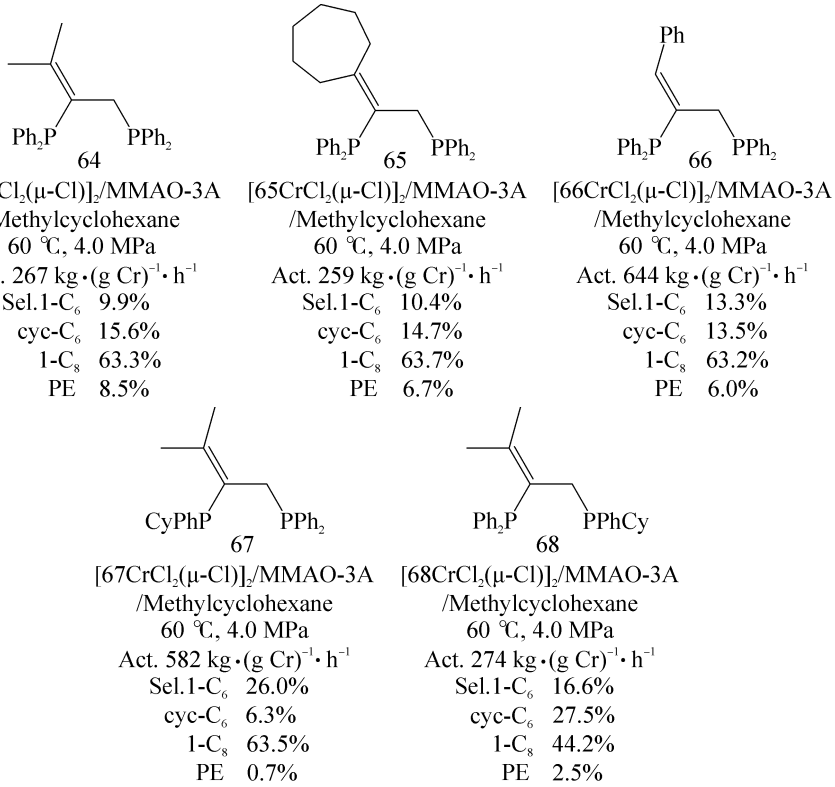


Fig. 13 PCCP ligands with a semi-rigid backbone and their catalytic performance[37]

中配体 66 的催化活性达 644 kg/(g Cr·h),1-辛烯选择性 63.2%,但这 3 个配体的聚乙烯产量均很高。P 上引入环己基的配体 67 和 68 聚乙烯产量较少,其中,配体 67 表现出优异的催化性能,1-己烯和 1-辛烯共选择性达 89.5%。热稳定性测试结果发现,配体 66 在高温时的热稳定性最好,100 ℃时,催化活性达 1259 kg/(g Cr·h),1-己烯和 1-辛烯共选择性 83.0%,聚乙烯产量 1.9%;而在 120 ℃时,催化活性仍有 570 kg/(g Cr·h),聚乙烯产量 2.9%,共选择性上升至 89.9%,这主要得益于高温时 1-己烯选择性的上升。

1.8　机器学习在 PCCP 配体设计中的应用

近年来,机器学习技术在催化剂设计领域展现出巨大潜力[38,39]。Jiang 等[40]结合 DFT 计算与人工神经网络(ANN)构建了 PCCP 催化体系的预测模型(Fig.14)。研究团队首先利用 DFT 对 24 种已知的 PCCP/Cr 体系进行几何优化与电子结构计算,提取包含 Cr—P 键长、配体掩埋体积及自然键轨道(NBO)电荷分布等 18 个空间位阻与电子效应描述符。通过 Levenberg-Marquardt 算法训练的双输出神经网络模型分别实现了对 1-己烯和 1-辛烯选择性的高精度预测,测试集的决定系数分别达到 0.962 和 0.976。特征重要性分析发现,空间位阻效应贡献度(68% 和 62%)高于电子效应(32% 和 38%),其中 P—C 的键长与 Cr 中心的电荷密度是关键因素。基于模型预测的新型配体 69 在 50 ℃、4.0 MPa 乙烯压力、甲基环己烷为溶剂、MMAO-3A(1500 当量)为助催化剂的条件下表现出 2181 kg/(g Cr·h)的高催化活性与 65.8% 的 1-辛烯选择性(Fig.15),实验结果与理论预测一致。

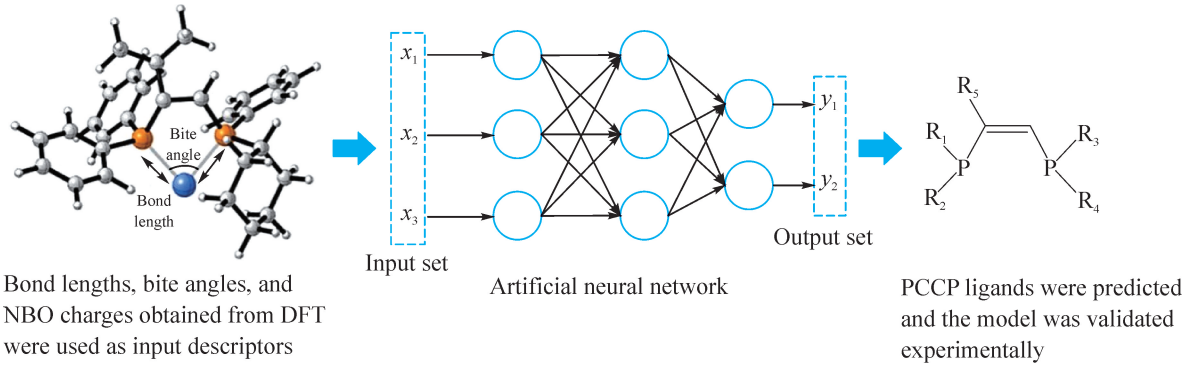


Fig. 14　Prediction of high-selectivity PCCP ligands using a combination of DFT and artificial neural network model[40]

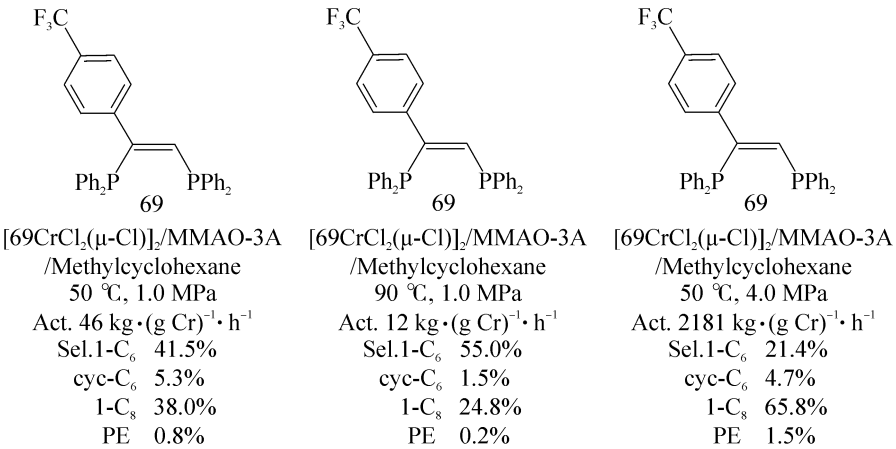


Fig. 15　Oligomerization performance of PCCP ligands predicted by DFT calculations combined with artificial neural networks[40]

2 结语与展望

随着全球新能源与新材料产业快速发展,高纯度 LAO 需求的持续增长推动了乙烯选择性齐聚技术的革新。PCCP 配体凭借其独特的空间构型与电子效应,在铬催化乙烯选择性三聚/四聚反应中展现出优异的催化性能,成为继 PNP 配体后最具工业化应用潜力的催化体系之一。如何有效解决大规模连续化生产过程中副产物聚乙烯造成的管道堵塞问题,成为 PCCP 配体实现工业化应用亟需解决的关键瓶颈。当前主流的解决方案聚焦于配体结构优化,通过引入特定取代基精确调控配体的空间位阻与电子效应,在抑制聚乙烯生成的同时提升催化剂的热稳定性。但通过逐一引入不同取代基来筛选高性能配体的方法存在针对性差、成本高和耗时长的缺陷。未来的研究应致力于开发多尺度的配体设计及筛选策略,一方面,结合机器学习与密度泛函理论建立配体构效关系的预测模型,实现高通量的配体筛选与定向合成,突破传统试错法的局限;另一方面,积极探索新型配体骨架,在综合考虑空间位阻和电子效应的基础上,引入诸如手性诱导效应等非共价相互作用机制来提升体系的催化性能。

参考文献:

[1] Sydora O L. Selective ethylene oligomerization[J]. Organometallics, 2019, 38: 997-1010.

[2] Salian S M, Bagui M, Jasra R V. Industrially relevant ethylene trimerization catalysts and processes[J]. Applied Petrochemical Research, 2021, 11: 267-279.

[3] Hao B B, Alam F, Jiang Y, *et al*. Selective ethylene tetramerization: an overview[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023, 10: 2860-2902.

[4] Dixon J T, Green M J, Hess F M, *et al*. Advances in selective ethylene trimerisation-a critical overview[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2004, 689: 3641-3668.

[5] 赵晴, 胡苏岭, 吴玮, 等. 镍系配合物催化乙烯选择性齐聚的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(6): 163-170.
Zhao Q, Hu S L, Wu W, *et al*. Selective oligomerization of ethylene catalyzed by nickel complex[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(6): 163-170.

[6] McGuinness D S. Olefin oligomerization via metallacycles: dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond[J]. Chemical Reviews, 2011, 111: 2321-2341.

[7] Bollmann A, Blann K, Dixon J T, *et al*. Ethylene tetramerization: a new route to produce 1-octene in exceptionally high selectivities[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 14712-14713.

[8] Overett M J, Blann K, Bollmann A, *et al*. Carbon-bridged diphosphine ligands for chromium-catalysed ethylene tetramerisation and trimerisation reactions[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 283: 114-119.

[9] Zhang J, Wang X, Zhang X, *et al*. Switchable ethylene tri-/tetramerization with high activity: subtle effect presented by backbone-substituent of carbon-bridged diphosphine ligands[J]. ACS Catalysis, 2013, 3: 2311-2317.

[10] Zhao X, Wang J, Liu D, *et al*. Chromium ethylene tri-/tetramerization catalysts supported by iminophosphine ligands[J]. ACS Omega, 2023, 8: 34549-34556.

[11] Blann K, Bollmann A, Brown G M, *et al*. Ethylene oligomerisation chromium catalysts with unsymmetrical PCNP ligands[J]. Dalton Transactions, 2021, 50: 4345-4354.

[12] Alam F, Wang J, Dong C, *et al*. Chromium(III) catalysts based on tridentate silicon-bridged tris (diphenylphosphine) ligands for selective ethylene tri-/tetramerization[J]. Journal of Catalysis, 2020, 392: 278-286.

[13] Shao H, Jiang Y, Hao B, *et al*. Multisite-assisted design of asymmetric silicon-bridged diphosphine ligands for selective ethylene tri-/tetramerization[J]. Molecular Catalysis, 2024, 569: 114566.

[14] Britovsek G J P, Malinowski R, McGuinness D S, *et al*. Ethylene oligomerization beyond schulz-flory distributions[J]. ACS Catalysis, 2015, 5: 6922-6925.

[15] Wass D F. Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation—breaking the rules in olefin oligomerisation[J]. Dalton Transactions, 2007, 8: 816-819.

[16] Agapie T, Labinger J A, Bercaw J E. Mechanistic studies of olefin and alkyne trimerization with chromium catalysts: deuterium labeling and studies of regiochemistry using a model chromacyclopentane complex[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 14281-14295.

[17] Al J S, Hall M, Hutton A T, *et al*. Photochemically induced chelate ring expansion and hydrolysis reactions: X-ray crystal structures of [W{$PPh_2OC(Ph)=CHPPh_2$}$(CO)_4$] and [$W(PPh_2OH)(PPh_2CH_2COPh)(CO)_4$][J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1982, 18: 1069-1071.

[18] Issleib K, Abicht H P. Zum reaktionsverhalten des lithium-bis-(diphenylphosphino)-methanids und des lithium-bis-(diphenylphosphinyl)-methanids[J]. Journal für Praktische Chemie, 1970, 312: 456-465.

[19] Peng J, Mei Y, Chen L, *et al*. Computer-aided ligand screening

to develop polymer-free catalyst in cr-catalyzed ethylene oligomerization[J]. Journal of Catalysis, 2024, 429: 115279.

[20] Boelter S D, Davies D R, Margl P, *et al*. Phospholane-based ligands for chromium-catalyzed ethylene tri-and tetramerization[J]. Organometallics, 2020, 39: 976-987.

[21] Kong W, Ma X, Zuo J, *et al*. Ethylene tri-/tetramerization catalysts supported by phenylene-bridged mixed alkyl/aryl diphosphine ligands[J]. Organometallics, 2023, 42: 651-659.

[22] Zhong X, Liu L, Guo X, *et al*. Cr/PCCP-catalysed selective ethylene oligomerization: analysis of various conformations and the hemilabile methoxy group[J]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12: 5586-5596.

[23] Ma J, Fan H, Hao B, *et al*. Asymmetric carbon-bridged diphosphine based chromium complexes for selective ethylene tri-/tetramerization with high thermal stability[J]. Journal of Catalysis, 2022, 413: 1-7.

[24] Zhao X, Ma X, Kong W, *et al*. Switchable ethylene tri-/tetramerization with high catalytic performance: subtle effect presented by p-alkyl substituent of PCCP ligands[J]. Journal of Catalysis, 2022, 415: 95-101.

[25] Wang J, Liu D, Zuo J, *et al*. Use of PCCP ligands with a p-Ph (alkyl) group in chromium-catalyzed ethylene tri-/tetramerization[J]. Organometallics, 2024, 43: 1852-1860.

[26] Blann K, Bollmann A, de Bod H, *et al*. Ethylene tetramerisation: subtle effects exhibited by n-substituted diphosphinoamine ligands[J]. Journal of Catalysis, 2007, 249: 244-249.

[27] Shao H, Zhang Y, Zhang L, *et al*. Highly-efficient ethylene tetramerization chromium (iii) catalysts based on n-substituted diphosphinoamine (PNP) ligands[J]. Applied Catalysis A: General, 2025, 697: 120230.

[28] Liu D, Chen D, Rao X, *et al*. Alkyl PCCP ligands for chromium-catalyzed ethylene tri-/tetramerization: strong impact of subtle ligand modification on their performance[J]. Journal of Catalysis, 2025, 443: 115979.

[29] Jiang T, Tao Y, Gao X, *et al*. Ethylene tetramerization with a highly active and long-lifetime trinuclear diphenylphosphinoamine/Cr(III)/MAO catalyst[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57: 1510-1515.

[30] Meng X, Ding Z, Gao H, *et al*. Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization featuring binuclear PNP ligands[J]. Molecules, 2024, 29: 2158.

[31] Wang J, Gao R, Zhang N, *et al*. Novel dendritic PNP chromium complexes: synthesis, characterization, and performance on ethylene oligomerization[J]. Helvetica Chimica Acta, 2017, 100: e1700162.

[32] Barman S, Jaseer E A, Garcia N, *et al*. A rational approach towards selective ethylene oligomerization via PNP-ligand design with an n-triptycene functionality[J]. Chemical Communications, 2022, 58: 10044-10047.

[33] Fan H, Hao B, Jiang Y, *et al*. Selective ethylene tri-/tetramerization chromium catalysts based on binuclear PCCP ligands[J]. Molecular Catalysis, 2023, 549: 113545.

[34] Lee H, Hong S H. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-conjugated bis(diphenylphosphino)amine ligand for chromium(III) catalyzed ethylene trimerization and tetramerization[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 560: 21-27.

[35] McGuinness D S, Overett M, Tooze R P, *et al*. Ethylene tri-and tetramerization with borate cocatalysts: effects on activity, selectivity, and catalyst degradation pathways[J]. Organometallics, 2007, 26: 1108-1111.

[36] Hao B, Fan H, Jiang Y, *et al*. Functionalized C—F bonds facilitate ethylene tri-/tetramerization: enhanced activity and temperature resistance[J]. Molecular Catalysis, 2024, 553: 113772.

[37] Zhao X, Xie H, Zuo J, *et al*. PCCP ligands with a semi-rigid backbone for chromium-catalyzed selective ethylene tri-/tetramerization[J]. Catalysis Science & Technology, 2025, 15: 2713-2721.

[38] Fan H, Yang X, Ma J, *et al*. Computer-assisted design of asymmetric PNP ligands for ethylene tri-/tetramerization: a combined DFT and artificial neural network approach[J]. Journal of Catalysis, 2023, 418: 121-129.

[39] Luo Z, Peng J, Mu Y, *et al*. Design of Cr-PNP catalysts for ethylene tri-/tetramerization assisted by a data-driven approach[J]. Journal of Catalysis, 2023, 428: 115127.

[40] Fan H, 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.

Advances in Selective Ethylene Oligomerization Based on Chromium Catalyst with PCCP Ligands

Long Chen, Zhen Liu

(*School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

ABSTRACT: Ethylene selective oligomerization as a key technology for preparing 1-hexene and 1-octene, holds an important position in the field of advanced polyolefin materials and fine chemicals. Catalytic systems based on PCCP ligands have attracted substantial interest due to their exceptional catalytic performance and tunable product distribution. This review provided a comprehensive summary of various PCCP ligands under diverse reaction conditions. By comparing experimental results, the influences of temperature and pressure on the oligomerization process were elucidated. Furthermore, the regulatory effects of steric and electronic properties—originating from substituents on the phosphorus atoms and the carbon bridge—on the catalytic activity and selectivity were discussed in detail. Finally, the integration of density functional theory (DFT) and machine learning in mechanistic studies and high-performance ligand screening was introduced, followed by an outlook on future directions for advancing ethylene selective oligomerization technologies.

Keywords: selective ethylene oligomerization; PCCP ligands; chromium catalyst; 1-hexene; 1-octene