

不对称 PNP 配体的合成及其在乙烯选择性齐聚中的应用

胡嵩霜^{1,2}, 吴红飞^{1,2}, 胡超杰³, 赵兴³, 张军^{3*}

(1. 中石化(北京)化工研究院有限公司燕山分公司, 北京 102500;
2. 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500;
3. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要:设计、合成了一类磷原子上含间位和对位取代芳基的不对称 PNP 配体 $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ar})\text{PAr}_2$, 并将其用于铬催化的乙烯选择性聚合反应中。结果表明, 在 60°C 和 4 MPa 乙烯压力下, 经 MMAO-3A 助催化剂活化后, 配体 $\text{L}^1(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ar})\text{PAr}_2, \text{Ar} = m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$ 表现出较经典 PNP 配体 $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^i\text{Pr}]$ 更好的催化性能, 催化活性较高为 1 370 kg/(gCr·h)、1-辛烯选择性为 68.9% 及 1-己烯和 1-辛烯综合选择性为 85.0%。此外, 还考察了磷原子上间位取代苯基的电子效应对这类配体催化性能的影响。

关键词:PNP 配体; 铬系催化剂; 乙烯; 选择性聚合

中图分类号: TQ426.92

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)04-0229-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.039

Synthesis of unsymmetrical PNP ligands and their application in selective oligomerization of ethylene

HU Song-shuang^{1,2}, WU Hong-fei^{1,2}, HU Chao-jie³, ZHAO Xing³, ZHANG Jun^{3*}

(1. Yanshan Branch, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China;

2. National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing 102500, China;

3. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A series of unsymmetrical PNP ligands, which contain meta- and para-substituted aryl groups on their P atoms, are synthesized, and applied in the selective ethylene oligomerization that is catalyzed by chromium catalyst. It is found that upon activation with modified methylalumoxane (MMAO-3A) and at 60°C, 40 bar ethylene pressure, ligand $\text{L}^1(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ar})\text{PAr}_2, \text{Ar} = m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$ exhibits much better catalytic performance than previously reported PNP ligand $(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pr})\text{PPh}_2)$, achieving a high catalytic activity of 1 370 kg/(gCr·h), a high 1-octene selectivity of 68.9 wt.% and a considerable total 1-hexene/1-octene selectivity of 85.0 wt.%. Moreover, the impact of electronic effect of different meta-substituted phenyl group on P atoms on the catalytic performance of such ligands is also explored.

Key words: PNP ligands; chromium series catalysts; ethylene; selective oligomerization

1-己烯和 1-辛烯作为线性低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)以及聚烯烃弹性体(POE)中重要的共聚单体,其需求量随着市场对聚烯烃需求的增长而快速增加^[1-3]。开发高效(高催化活性和高选择性)的乙烯选择性聚合催化体系近年来受到了持续的关注^[4-8]。

配体的结构对催化性能有重要影响,通过对配体骨架和取代基的修饰可以有效地调节体系的催化活性和产物选择性。2004年, Sasol 公司的研究人员^[9]通过调节 PNP 配体 P 原子上的取代基的位阻,配体 A 在 1-辛烯的选择性上达到了 68.8%。此后,该类配体受到广泛关注。2005年, Blann 等^[10]通过

P 原子上苯基取代基的邻位引入甲基,并通过调节甲基的数量,实现了产品选择性的调控(图 1 中配体 B)。Kim 等^[11]则尝试将甲基引入磷原子上苯基取代基的对位,但所得催化剂的活性仅为 550 kg/(gCr·h)(图 1 中配体 C)。2021年, Alam 等^[12]研究发现, N 原子一侧具有二苯基膦基取代基的 PNP 配体 D 无论从催化活性、1-己烯选择性还是 1-辛烯选择性上看都明显高于相应的对称 PNP 配体 E。

基于上述研究发现,系统研究 PNP 类配体的 P-芳基间位取代基对乙烯选择性齐聚催化反应的影响仍较少。P-芳基引入邻位取代基一方面会增

收稿日期: 2024-12-03; 修回日期: 2025-02-04

作者简介: 胡嵩霜(1989-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为 α -烯烃技术开发与应用, hush8.lbjhy@sinopec.com; 张军(1971-), 男, 博士, 教授, 研究方向为有机金属催化, 通讯联系人, zhangj@ecust.edu.cn。

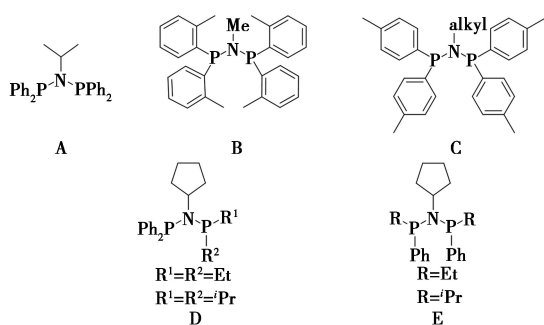
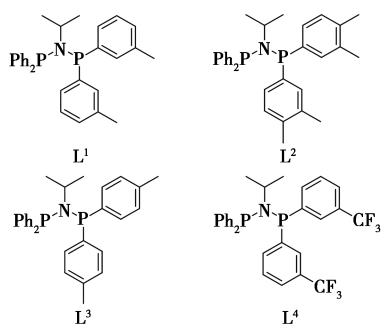


图 1 PNP 配体的结构

加配体的整体空间位阻,对催化金属中心提供更多的保护作用,因此可以提高催化活性;但另一方面引入 P-芳基邻位取代基因为配体的空间位阻增大会降低 1-辛烯的选择性^[9-10]。因此,计划在磷原子上芳基的间位引入不同的取代基,设计并合成一类新型的不对称 PNP 配体 L¹、L²、L⁴,如图 2 所示。该类配体保留氮原子一侧原有的二苯基膦基团,而在另一侧的芳基间位引入给电子的烷基取代基或吸电子的三氟甲基取代基,以此来研究间位取代苯基的位阻效应和电子效应对催化性能的影响。此外,还制备了 P-芳基对位含烷基取代基的 PNP 配体 L³ 作为对照配体,考察不同位置的烷基取代基对催化性能的影响。

图 2 不对称 PNP 配体 L¹~L⁴ 的结构

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氢呋喃(99.5%)、乙醚(99.5%)、甲苯(99.5%)、甲基环己烷(99%)、正己烷(97%)、三乙胺(分析纯)、二氯甲烷(分析纯)、4-溴-1,2-二甲苯(75%)、3-溴-三氟甲苯(98%)、三氯化磷(99%)、上海泰坦科技股份有限公司生产;乙烯(99.9%)、氢气:(99.9%),上海春雨特种气体有限公司生产;MMAO-3A 庚烷溶液(7%),Akzo-Nobel 生产。

Ascend 600 核磁共振仪、AVANCE III 400 核磁共振仪, Bruker 公司生产; GCT Premier 型质谱仪、

4800plus 型质谱仪, Waters 公司生产; Bruker D8 Venture (Ga) 型转靶 X-射线单晶衍射仪, 布鲁克公司生产; 气相色谱仪, 安捷伦公司生产。

1.2 化合物的合成

1.2.1 格式试剂的合成

分别将 4-溴-1,2-二甲苯和 1-溴-3-三氟甲基苯溶于四氢呋喃中, 然后加入镁屑和引发剂碘粒, 加热到 70℃ 下反应得到相应的 3,4-二甲苯基溴化镁 2a 和间-三氟甲基苯基溴化镁 4a。

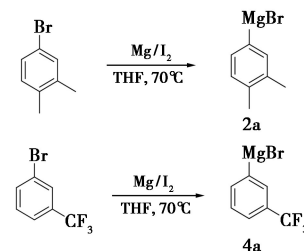
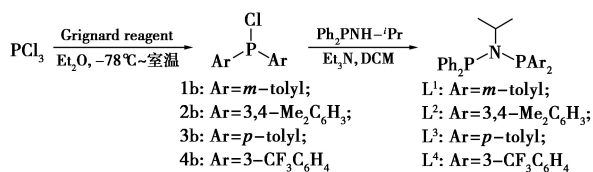


图 3 格氏试剂 2a 和 4a 的合成

1.2.2 配体的合成

将三氯化磷与自制的 3,4-二甲苯基溴化镁 2a 和间-三氟甲基苯基溴化镁 4a 或商品化的间甲基溴化镁和对甲基溴化镁在乙醚溶液中低温反应制备相应的二芳基磷氯 1b~4b, 由于该化合物不稳定, 所以经过提纯后未进行表征而直接用于下一步反应^[6]。最后, 二芳基磷氯 1b~4b 与文献[7]中所述方法合成的中间体 Ph₂PNH-*i*Pr 在三乙胺的作用下反应, 产物经过硅胶柱层析法分离提纯得到白色固体或者无色黏稠液体的不对称 PNP 配体 L¹~L⁴, 合成路线见图 4。配体 L¹ 白色固体, 两步反应产率: 67%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ = 7.29 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 7.21 (t, J = 3.8 Hz, 5H), 7.13~7.01 (m, 10H), 3.66 (m, 1H), 2.17 (s, 6H), 1.05 (d, J = 6.5 Hz, 6H)。¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ = 140.19, 140.02, 139.86, 139.70, 138.02, 137.95, 137.54, 137.47, 137.30, 137.20, 133.96, 133.68, 133.26, 133.05, 132.94, 132.73, 130.02, 129.86, 129.68, 129.50, 129.34, 129.17, 128.72, 128.38, 128.18, 127.81, 52.16, 51.84, 25.36, 24.57, 24.38, 21.76, 21.60, 21.55, 21.40, 21.35, 21.17。³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃), δ = 48.81 (s)。HRMS (EI): m/z [2] + calcd. for C₂₉H₃₁NP₂: 455.1932. Found: 455.1929; 配体 L² 白色固体, 两步反应产率: 65%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ = 7.27~7.24 (m, 4H), 7.21~7.19 (m, 2H), 7.11~6.98 (m, 10H), 3.43 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 1.06 (d, J = 6.5 Hz,

6H)。 ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3), $\delta = 140.33, 139.77, 137.77, 137.65, 137.63, 133.78, 133.68, 132.77, 131.33, 129.445, 129.33, 128.70, 128.58, 128.18, 52.54, 51.64, 24.59, 24.42, 21.74, 21.62, 21.55, 21.40, 21.35$ 。 ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3), $\delta = 48.22$ (s)。HRMS (EI): m/z [2] + calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NP}_2$: 483.224 5 Found: 483.224 3。配体 L^3 白色固体, 两步反应产率: 71%。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), $\delta = 7.29$ (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 7.21 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 7.17 ~ 7.10 (m, 4H), 7.03 (dd, $J = 13.3, 7.6$ Hz, 5H), 3.65 (m, 1H), 2.26 (d, $J = 4.1$ Hz, 6H), 1.05 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H)。 ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3), $\delta = 138.45, 133.74, 133.61, 133.01, 132.97, 132.86, 132.83, 129.31, 129.26, 128.84, 128.80, 128.50, 128.03, 127.99, 24.50, 24.46, 24.41, 21.36, 21.34$ 。 ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3), $\delta = 48.01$ (s)。HRMS (EI): m/z [2] + calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NP}_2$: 455.193 2. Found: 455.193 5。配体 L^4 白色固体, 两步反应产率: 52%。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), $\delta = 7.69 \sim 7.55$ (m, 4H), 7.53 ~ 7.23 (m, 14H), 3.71 (m, 1H), 1.15 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H)。 ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3), $\delta = 135.77, 135.64, 132.77, 132.62, 129.79, 129.61, 129.02, 128.63, 128.59, 128.30, 128.25, 125.74, 125.71, 125.68, 125.66, 24.42, 24.38, 24.33$ 。 ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3), $\delta = 48.69$ (s)。 ^{19}F -NMR (243 MHz, CDCl_3), $\delta = 62.65$ 。HRMS (EI): m/z [2] + calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NP}_2$: 563.136 6. Found: 563.136 8。

图 4 配体 $\text{L}^1 \sim \text{L}^4$ 的合成表 1 配体 $\text{L}^1 \sim \text{L}^4$ 与配体 A 的乙烯齐聚测试结果^①

序号 (配体)	活性/ [$\text{kg} \cdot (\text{gCr} \cdot \text{h})^{-1}$]	产物分布						$w(\text{PE})/\%$ ^③
		$w(1-\text{C}_6)$ ^② /%	$w(1-\text{C}_6 \text{ in } \text{C}_6)$ /%	$w(1-\text{C}_8)$ ^② /%	$w(1-\text{C}_8 \text{ in } \text{C}_8)$ /%	$w(\text{C}_{10+})$ ^② /%	$w(1-\text{C}_6+1-\text{C}_8)$ ^② /%	
1(L^1)	1186	18.5	80.7	70.2	99.5	6.0	88.7	0.90
2(L^2)	456	19.1	74.3	60.5	98.2	5.5	79.6	2.42
3(L^3)	671	17.6	76.3	69.9	99.4	6.2	87.5	2.26
4(L^4)	226	17.8	80.1	68.8	99.2	7.5	86.6	6.27
5(A)	878	16.3	78.8	69.1	99.2	8.6	85.4	0.56

注: ①反应条件: 120 mL 高压反应釜, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 物质的量为 0.5 μmol , 配体物质的量为 0.55 μmol , 助催化剂 MMAO-3A (1 000 当量), 乙烯压力为 4 MPa, 甲基环己烷用量为 30 mL, 反应温度为 60 $^\circ\text{C}$, 反应时间为 20 min。②液相中的质量分数 (不包括聚乙烯固体)。③在所有产物中的质量分数。

同时, 为了考察上述新型含烯基 PNP 配体在铬催化的乙烯齐聚反应中的催化性能, 还参考文献 [8] 合成了对称的 *N*-异丙基-二(二芳基)膦配体 A 作为基准对比。

1.3 乙烯齐聚实验

乙烯齐聚实验统一在容量 120 mL 的不锈钢高压反应釜内进行。反应釜事先经过检漏操作, 然后在 120 $^\circ\text{C}$ 的条件下进行真空干燥处理, 持续 3 h。待反应釜被冷却至预定反应温度后, 重复充入乙烯气体并抽真空 3 次。将催化剂和溶剂加入到已经干燥过 Schlenk 管中, 充分混合均匀, 在氮气的保护下进行 3 次换气, 接着向反应釜中加入溶剂, 开启搅拌, 5 min 后将助催化剂 MMAO-3A 加入到反应釜中, 继续在氮气保护下快速将催化剂溶液转移到反应釜内, 关上反应釜进针口, 打开进气口, 通入一定压力的乙烯气体, 开始反应并计时, 期间保持预定的乙烯压力直到反应结束。反应结束后, 关闭乙烯气体钢瓶的总阀门, 关闭加热器和搅拌器, 随后将反应釜转移至冰浴中冷却, 待反应釜冷却至 0 $^\circ\text{C}$ 后, 缓慢打开反应釜的出气口, 观察压力表的压力归零后, 打开反应釜, 迅速取出反应产物进行称量, 通过反应产物的质量差计算催化剂活性。在反应物中加入 10% HCl 溶液, 淬灭具有活性的助催化剂, 同时加入内标正壬烷, 搅拌 5 min 后将液体过滤, 取一部分溶液用于 GC 分析, 剩下的固体部分在充分干燥后称重。

2 结果与讨论

2.1 配体结构对催化性能的影响

成功合成 PNP 配体 $\text{L}^1 \sim \text{L}^4$ 后, 以 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 为铬源、MMAO-3A 为催化剂、甲基环己烷为溶剂, 60 $^\circ\text{C}$ 下进行乙烯齐聚的催化性能测试。此外, 选择配体 A (图 1 所示) 做为参照物进行对照, 其测试结果如表 1 所示。

测试结果表明,在 60℃ 和 4 MPa 的乙烯压力下,配体 L¹~L⁴ 原位制备所形成 Cr 催化体系经助催化剂 MMAO-3A 活化后都能催化乙烯选择性聚合反应,且 1-辛烯的选择性都在 60% 以上。但是,除了配体 L¹ 获得最高 1 186 kg/(gCr·h) 的催化活性外,其他 3 种配体的活性均低于参照配体 A。值得注意的是,配体 L¹ 还表现出比配体 A 更高的 1-己烯和 1-辛烯总选择性,保持相近的 1-辛烯的选择性(70.2%)(表 1 中测试 1 和 5)。然而,当在一侧苯基的间位和对位同时引入甲基,得到的配体 L² 活性大幅下降,仅有 456 kg/(gCr·h),同时 1-辛烯的选择性、1-己烯和 1-辛烯的总选择性也大幅降低,并伴随着较多的聚乙烯生成(2.42%)(表 1 中测试 2)。若将间位的甲基移至对位,还合成得到配体 L³。测试结果表明,该配体的活性较双甲基苯基取代的配体 L² 有所上升,但仍低于配体 L¹(表 1 中测试 3)。最后,在苯基的间位引入三氟甲基得到配体 L⁴,探索了取代基的吸电子效应对催化性能的影响。研究发现,强吸电子基团的引入对催化性能具有不利的影响,配体 L⁴ 催化活性大幅降低[226 kg/(gCr·h)],且聚合物质量分数大大增加(6.27% PE)(表 1 中测试 4)。

2.2 反应条件对配体催化性能的影响

为进一步提高配体的催化性能,选取了催化性能最好的(活性最高、1-己烯和 1-辛烯的总选择性最高、聚乙烯产物相对较少)配体 L¹ 进行反应条件的筛选。

首先分别在 40℃ 和 80℃ 的条件下测试了配体 L¹ 的催化性能,结果如表 2 中测试 1、3 所示。测试

结果发现,在 40℃ 时催化剂的活性大幅下降[487 kg/(gCr·h)],并且伴随着大量的聚乙烯生成(2.57%);升温至 80℃ 时,活性相比 60℃ 仍然有所降低,这是由于高温下催化剂发生失活导致的。值得注意的是,随着温度的升高,1-己烯的选择性及 1-己烯在 C₆ 中的选择性逐渐提高,这也使得 1-己烯和 1-辛烯的总选择性逐渐提高,最高可达 90.3%。该趋势与文献[13-14]中的报道相一致,其原因为温度升高后溶液中乙烯浓度下降,并且铬七元环中间体的稳定性也下降,导致更多的 1-己烯的生成。

除反应温度外,还研究了助催化剂 MMAO-3A 的用量对催化剂催化性能的影响。对比表 2 中测试 2 与测试 4 可知,将 Al/Cr 由 1 000 当量提高到 1 500 当量后发现,配体 L¹ 的催化性能得到提升,且聚乙烯的生成量降低。但随着 Al/Cr 的继续提高至 2 000 当量,催化剂的活性大大下降,1-辛烯的选择性也有显著下降,这是由于过量的 MMAO 引发 L¹ 变质导致的。

此外,还研究了乙烯压力对催化活性和产物选择性的影响。通过表 2 中测试 4、6、7 发现,乙烯压力从 4 MPa 降低至 2 MPa,会导致催化剂的催化活性显著降低,同时 1-己烯的选择性上升,1-辛烯选择性下降,这是由于乙烯压力下降造成溶液中乙烯浓度降低导致的。而当 4 MPa 降至 3 MPa 时,1-辛烯选择性上升,这是由于活性降低后反应釜中放热减少导致的。

最后,研究了催化剂浓度对催化性能的影响,如表 2 中测试 8、9。对比表 2 中测试 4 发现,随着反应

表 2 反应条件对配体 L¹ 催化性能的影响^①

序号	温度/ ℃	活性/[kg· (gCr·h) ⁻¹]	产物分布						w(PE)/ % ^③
			w(1-C ₆) ^② /%	w(1-C ₆ in C ₆)/%	w(1-C ₈) ^② /%	w(1-C ₈ in C ₈)/%	w(C ₁₀₊) ^② /%	w(1-C ₆ +1-C ₈) ^② /%	
1 ^④	40	487	8.7	67.4	65.3	99.2	18.2	74.0	2.57
2 ^④	60	1186	18.5	80.7	70.2	99.5	6.0	88.7	0.90
3 ^④	80	796	25.9	90.7	64.4	99.9	6.4	90.3	0.98
4	60	1370	16.0	81.6	68.9	99.4	11.0	85.0	0.45
5 ^⑤	60	694	18.6	74.4	64.0	99.3	9.7	82.6	0.58
6 ^⑥	60	1145	19.2	83.5	70.0	99.4	6.5	89.5	0.93
7 ^⑦	60	511	20.6	83.0	67.7	99.3	7.0	88.3	0.15
8 ^⑧	60	1352	13.6	76.0	73.8	99.3	7.9	87.3	0.81
9 ^⑨	60	1439	19.4	84.2	66.7	99.4	9.8	86.1	0.73

注:①反应条件:120 mL 高压反应釜,Cr(acac)₃ 物质的量为 0.5 μmol,配体 L¹ 物质的量为 0.55 μmol,助催化剂 MMAO-3A(1 500 当量),乙烯压力为 4 MPa,甲基环己烷用量为 30 mL,反应时间为 20 min。②液相中的质量分数(不包括聚乙烯固体)。③在所有产物中的质量分数。④助催化剂 MMAO-3A(1 000 当量)。⑤助催化剂 MMAO-3A(2 000 当量)。⑥乙烯压力为 3 MPa。⑦乙烯压力为 2 MPa。⑧Cr(acac)₃ 物质的量为 0.25 μmol,配体物质的量为 0.275 μmol。⑨Cr(acac)₃ 物质的量为 1 μmol,配体物质的量为 1.1 μmol。

釜内配体浓度的增加, 反应活性逐渐上升, 同时其 1-己烯的选择性逐渐上升, 1-辛烯的选择性逐渐下降。该变化趋势与反应温度有关, 当反应釜内催化剂浓度上升时, 反应放热增加, 实际反应温度更高。

3 结论

合成了一类含间位取代苯基的不对称 PNP 配体, 并测试了其在铬催化的乙烯齐聚反应中的应用。结果表明, 在 60°C 和 4 MPa 的乙烯压力下, 经助催化剂 MMAO-3A 活化后, 该类配体都能和 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 原位结合催化乙烯选择性齐聚反应。其中, N-异丙基-P-二间甲基苯基取代的不对称 PNP 配体 L^1 活性高达 1 370 kg/(gCr·h), 1-己烯和 1-辛烯的总选择性为 85.0%, 均高于已报道的配体 $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-i\text{Pr}$ (配体 A)。初步探究取代基的电子效应对此类 PNP 配体催化性能的影响发现, 在 PNP 配体一侧的苯基间位引入给电子基对催化性能改善的效果要优于吸电子基。

参考文献

- [1] 李彦. 国内线性 α -烯烃市场竞争性及应对分析[J]. 化学工业与工程技术, 2020, 041(1): 22-27.
- [2] 谭捷. 世界线性 α -烯烃的供需现状及发展前景[J]. 精细与专用化学品, 2020, 28(12): 16-19.
- [3] 曲梅. 线性 α -烯烃的生产与发展趋势[J]. 石化技术, 2020, 27(2): 349-350.
- [4] Jaseer E A, Garcia N, Barman S, *et al.* Highly efficient ethylene tetramerization using cr catalysts constructed with trifluoromethyl-substituted N-Aryl PNP ligands [J]. ACS Omega, 2022, 7: 16333-16340.
- [5] 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]. Chem Commun, 2022, 58: 10044-10047.
- [6] Zhang J, Alam F, Fan H, *et al.* Chromium catalysts based on PNP $(\text{NR}_2)_2$ ligands for selective ethylene oligomerization[J]. Appl Organomet Chem, 2022, 36: e6454.
- [7] Lo Q, Pye D, Gesslbauer S, Sim Y, *et al.* Single- and double-bridged PNP ligands in chromium-catalysed ethylene oligomerisation [J]. Catal Sci Technol, 2022, 12: 4544-4551.
- [8] Liu R, Yang W, Li X, *et al.* Chromium-based complexes bearing N-substituted diphosphinoamine ligands for ethylene oligomerization [J]. ACS Omega, 2022, 7: 35933-35941.
- [9] 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(45): 14712-14713.
- [10] Blann K, Bollmann A, Dixon J T, *et al.* Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands [J]. Chemical Communications, 2005, 5: 620-621.
- [11] Kim T H, Lee H M, Park H S, *et al.* MAO-free and extremely active catalytic system for ethylene tetramerization [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2019, 33(4): e4829.
- [12] Alam F, Fan H, Dong C, *et al.* Chromium catalysts stabilized by alkylphosphanyl PNP ligands for selective ethylene tri-/tetramerization [J]. J Catal, 2021, 404: 163-173.
- [13] Blann K, Bollmann A, Brown G M, *et al.* Ethylene oligomerisation chromium catalysts with unsymmetrical PCNP ligands [J]. Dalton Trans, 2021, 50: 4345-4354.
- [14] Kuhlmann S, Dixon J T, Haumann M, *et al.* Influence of elevated temperature and pressure on the chromium-catalysed tetramerisation of ethylene [J]. Adv Synth Catal, 2006, 348: 1200-1206. ■

(上接第 228 页)

- [7] Mian S A, Yang L M, Saha L C, *et al.* A fundamental understanding of catechol and water adsorption on a hydrophilic silica surface: Exploring the underwater adhesion mechanism of mussels on an atomic scale [J]. Langmuir, 2014, 30(23): 6906-6914.
- [8] Lin D, Xing B. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: Role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19): 7254-7259.
- [9] Sever M J, Wilker J J. Absorption spectroscopy and binding constants for first-row transition metal complexes of a dopa-containing peptide [J]. Dalton Transactions, 2006, (6): 813-822.
- [10] Yang J, Cohen Stuart M A, Kamperman M. Jack of all trades: Versatile catechol crosslinking mechanisms [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(24): 8271-8298.
- [11] 冯晓峰, 夏秀峰, 何春菊. 贻贝启发的两性离子纳米二氧化硅防污涂层的制备 [J]. 材料开发与应用, 2018, 33(2): 33-37.
- [12] Jin B, Liu M, Zhang Q, *et al.* Silicone oil swelling slippery surfaces based on mussel-inspired magnetic nanoparticles with multiple self-healing mechanisms [J]. Langmuir, 2017, 33(39): 10340-10350.
- [13] Han L, Liu K, Wang M, *et al.* Mussel-inspired adhesive and conductive hydrogel with long-lasting moisture and extreme temperature tolerance [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 28(3): 1704195.
- [14] Jin B, Yang L, Zhang J, *et al.* Bioinspired binders actively controlling ion migration and accommodating volume change in high sulfur loading lithium-sulfur batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(48): 1902938. ■