

УДК 678.02+547.313.2

Посвящается 60-летию ИПХФ РАН

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА ГЕКСЕНА-1 И ОКТЕНА-1

© 2017 г. К. А. Алферов¹, И. А. Бабенко², **, Г. П. Белов¹, *

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московская обл.

²Иркутский государственный университет

*E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

**E-mail: legatt112@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.04.2016 г.

На основе анализа научной и патентной литературы, опубликованной за период с июня 2010 г. по февраль 2016 г., систематизированы и описаны данные по каталитическим металлокомплексным системам на основе хрома в различных степенях окисления в реакции селективной три- и/или тетрамеризации этилена. В обзоре представлены основные сведения о каталитических системах, на которых наблюдается высокая селективность по высшим альфа-олефинам (гексен-1 и октен-1) или их смесям.

Ключевые слова: олигомеризация этилена, тримеризация, тетрамеризация, гексен-1, октен-1, комплексы хрома.

DOI: 10.7868/S0028242117010026

α -Олефины являются важными продуктами нефтехимической промышленности. Они используются для производства полиэтилена, синтетических смазок, спиртов-пластификаторов, ПАВ и др. Примерно половина производимых α -олефинов, в основном, бутен-1, гексен-1, октен-1, потребляется производителями сополимеров этилена. Последние два мономера становятся все более привлекательными, поскольку получаемые с их использованием полимеры превосходят по своим характеристикам сополимеры с бутеном-1 [1]. В соответствии с этим актуальной задачей является селективный синтез гексена-1 и октена-1 из этилена.

В обзоре рассматриваются каталитические системы на основе хрома, которые позволяют проводить три- и/или тетрамеризацию этилена. Они составляют большую часть катализаторов таких реакций и являются наиболее гибкими, так как позволяют использовать различные комплексы хрома для селективного получения гексена-1 и октена-1 в широком диапазоне путем варьирования состава и свойств каталитической системы.

Детальному рассмотрению существующих каталитических систем для селективной три- и тетрамеризации этилена посвящен ряд обзоров

[2–4]. Кроме этого, опубликовано значительное количество работ, рассмотревших те или иные вопросы этой проблемы [1, 5–17].

Последним обзором с наиболее полной библиографией, включающей как патентную, так и научную литературу по хромовым катализаторам три- и тетрамеризации этилена, является работа D.S. McGuinness [4]. Однако, с момента появления упомянутой статьи, было опубликовано более 190 единиц патентной и научной литературы. Целью настоящего обзора стала систематизация и анализ данных, появившихся в период: июнь 2010–февраль 2016 гг. В обзор главным образом включены патенты и статьи, раскрывающие основные характеристики (по селективности и активности) каталитических систем.

Система Phillips и подобные ей катализаторы на основе пирролсодержащих лигандов. Каталитическая система фирмы Phillips – первая система тримеризации этилена, состоящая из соединения хрома, лиганда на основе пиррола (обычно это 2,5-диметилпиррол (2,5-ДМП)), $AlEt_3$ и модификатора (например, $AlEt_2Cl$), которая проявила селективность по гексену-1 превышающую 90% [18] и была использована для промышленного производства гексена-1 [19]. Она была открыта

более 20 лет назад и исследования этой каталитической системы и ее модификаций продолжают-ся до сих пор.

В работе [20] опубликованы данные исследований влияния добавок THF и CCl_4 на характеристики катализаторов на основе $\text{Cr}(\text{асас})_3/2,5\text{-ДМП}/\text{AlEt}_3$ при проведении олигомеризации этилена в среде гептана. Наилучшие результаты показала система, полученная при добавлении одновременно CCl_4 и THF: $0.7 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $1\text{-C}_6 = 87.4\%$, ПЭ = 12.6% (здесь и далее: 1-C_6 означает содержание гексена-1 в смеси всех продуктов; $\alpha\text{-C}_6$ обозначает количество гексена-1 во всей гексеновой фракции (или ее чистоту), обе величины выражаются в массовых процентах. Аналогичное объяснение для обозначений 1-C_8 и $\alpha\text{-C}_8$).

Недавно стало известно, что активность системы $\text{Cr}(\text{асас})_3/2,5\text{-ДМП}/\text{AlEt}_3$ ($2,5\text{-ДМП}/\text{Cr} = 4/1$) в среде СуН (циклогексан, Су – циклогексил) можно увеличить до $298 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ путем введения в систему N,N-бис(дифенилфосфино)циклопентиламина (L) ($2,5\text{-ДМП}/\text{Cr}/\text{L} = 4/1/1$) (здесь и далее – мольные отношения компонентов системы) [21]. Селективность при этом практически не меняется ($1\text{-C}_6 = 92.1\text{--}93.3\%$).

Результаты испытания каталитических систем на основе $\text{Cr}(\text{асас})_3$ и алюминийорганических соединений (AlEt_3 , AlEtCl_2 , MAO) в среде толуола приведены в статье [22]. В ряде опытов использовались лиганды: пиррол или N,N-бис(дифенилфосфино)циклогексиламин. Изученные системы имели активность не более $12 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ и в большинстве случаев в качестве основного продукта ПЭ или смеси ПЭ и гексена-1. Для каталитической системы $\text{Cr}(\text{ЕН})_3/2,5\text{-ДМП}/\text{AlEt}_3/\text{CCl}_4$ было изучено влияние на показатели катализатора таких факторов, как: соотношение CCl_4/Cr , давления этилена, температуры реакции, реакционной среды (гексан, гептан, СуН) и продолжительности процесса. Установлено, что порядок реакции по этилену меняется в ходе процесса со второго (3 мин) до первого (30 мин) [23].

S. Tang и др. исследовали влияние природы галогенсодержащего соединения (CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, CCl_3-CH_3 , $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$, CCl_4 , $\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$, активатор – AlEt_3), активатора (AlEt_3 , $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$, $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{AlEtCl}_2$, ZnEt_2 галогенсодержащее соединение – $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$) на селективность и активность катализаторов $\text{Cr}(\text{ЕН})_3/2,5\text{-ДМП}/\text{активатор}/\text{галогенсодержащее соединение}$ для тримеризации этилена в среде гептана [24]. Наибольшие значения активности

были получены в присутствии $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ ($214 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $1\text{-C}_6 = 88.9\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 98.1\%$) или CCl_4 ($278 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $1\text{-C}_6 = 86.6\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 96.9\%$). Оптимальным из использованных активаторов оказался AlEt_3 (аналогичный результат получен при проведении реакции в среде СуН для ряда активаторов: AlEt_3 , AlMe_3 , $\text{Al}(\text{н-С}_6\text{H}_{13})_3$, $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$, MAO) [25].

Поскольку кроме случая сильного разбавления AlEt_3 представляет собой димер, авторы работы предположили, что СВЧ-облучение этого компонента может привести к росту активности катализатора [26]. Действительно, активность систем $\text{Cr}(\text{ЕН})_3/2,5\text{-ДМП}/\text{AlEt}_3/\text{модификатор}$ (модификатор: AlEt_2Cl или CHCl_3) в среде гептана удалось увеличить путем облучения алюминийорганических соединений перед смешением их со смесью $\text{Cr}(\text{ЕН})_3/2,5\text{-ДМП}$ или облучения смеси всех компонентов [27, 28]. Такая обработка также способствовала снижению доли ПЭ в продукте.

Результаты криоскопического определения молекулярной массы AlEt_3 после СВЧ-облучения указывают на частичную мономеризацию этого соединения. Для оптимизированного катализатора $\text{Cr}(\text{ЕН})_3/2,5\text{-ДМП}/\text{AlEt}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{H}_2$ в среде СуН результаты достигли $102 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ при $1\text{-C}_6 = 89.9\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 99.3\%$, ПЭ = 0.05% (табл. 1, 32).

Для этой системы было проведено исследование влияния давления и температуры на тримеризацию этилена и показано, что порядок реакции по этилену снижается с 1.4 до ≈ 1 за первые 15 мин реакции [29]. Авторы объяснили это присутствием двух типов каталитических центров, катализирующих реакции первого и второго порядка по этилену, и предложили модель, согласно которой в ходе реакции происходит ингибирование активности катализатора первого типа продуктами реакции, и в первые 15 мин протекает дегградация катализаторов второго типа.

Изучение образования побочных продуктов (деценов) выявило, что некоторые реакции формирования деценов не зависят от концентрации гексена-1 [30]. Исследователи предположили, что в этом случае происходит координация молекулы этилена к комплексу между соединением хрома и образовавшимся гексеном-1 с последующим образованием замещенного хромациклопентана. Остальные реакции формирования деценов зависят от концентрации гексена-1. Полученные данные свидетельствуют против механизма β -элиминирования при разрушении замещенного хромациклопептанового интермедиата с образованием деценов (см. схему 1).

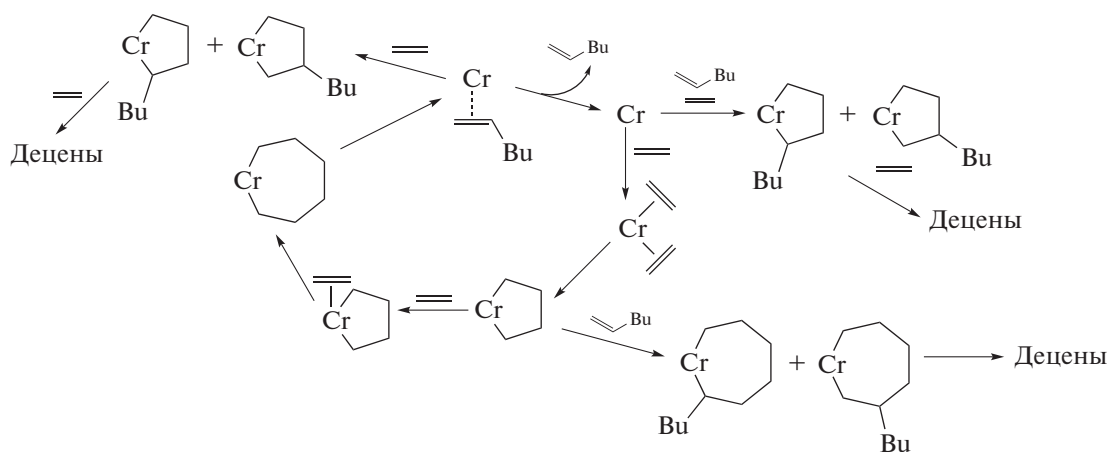


Схема 1. Механизм β -элиминирования.

В зависимости от метода получения $\text{Cr}(\text{EH})_3$ может содержать примеси кислот, полядерные и/или гидратированные хромовые соединения [31–34]. В патенте фирмы “Chevron Phillips Chemical Company LP” раскрыт метод синтеза $\text{Cr}(\text{EH})_3$ путем взаимодействия NaEH и $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ в безводном THF [34]. Согласно анализу, получаемый при этом $\text{Cr}(\text{EH})_3$ содержит значительное количество моноядерных структур. Там же приведены опыты, свидетельствующие о том, что активность каталитической системы $\text{Cr}(\text{EH})_3/2,5\text{-ДМП}/\text{AlEt}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{H}_2$ зависит не только от мольного отношения 2,5-ДМП/Cr, но и от способа получения $\text{Cr}(\text{EH})_3$. При механическом смешении $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ и 2-этилгексаноата натрия активность $\text{Cr}(\text{EH})_3$ в два раза ниже по сравнению с коммерческим продуктом, получаемым путем взаимодействия кислоты с безводным хромом(III). Кроме того, способ получения $\text{Cr}(\text{EH})_3$ оказывает свое влияние на активность катализатора в зависимости от соотношения Al/Cr: сначала отмечается возрастание активности с последующим ее снижением. Для каталитической системы подобного типа показано, что активность и селективность катализатора зависит от растворителя, в котором растворен хромовый компонент при приготовлении катализатора [35]. Из ряда растворителей C_6H_6 , этилбензол, децен-1, додецен-1 по совокупности показателей наилучшим является последний.

Исследователями ИПХФ РАН предложен новый метод синтеза $\text{Cr}(\text{EH})_3$, заключающийся в механохимическом взаимодействии CrCl_3 и NaEH с последующим прогревом полученной смеси [36, 37]. При этом для проведения тримеризации этилена на катализаторе $\text{Cr}(\text{EH})_3/2,5\text{-ДМП}/\text{AlEt}_3/\text{CCl}_4$ можно использовать непосредственно смесь после механохимического синтеза.

Недавно появилась работа, авторы которой изучили влияние природы соединений хрома на работу катализаторов олигомеризации этилена [38]. Было найдено, что вместо системы $\text{Cr}(\text{EH})_3/2,5\text{-ДМП}/\text{AlEt}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ (мольное отношение компонентов 1/3/11/8) можно использовать $\text{Cr}(\text{EH})_3/(\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N})\text{AlEt}_2/\text{AlEt}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ (1/3/8/8) с получением тех же результатов по активности и селективности при олигомеризации этилена в среде MeCu . Активность последней системы зависела от партии используемого коммерческого карбоксилата хрома. Путем взаимодействия $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с NaX ($\text{Na}/\text{Cr} = 3/1$), где $\text{X} = \text{EH}$, 2-метилгексаноат, 2-пропилпентаноат, 2-этилбутаноат в двухфазной системе вода/минеральное масло и последующего выделения продукта получены соединения, которые по результатам анализов имеют состав: $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{EH})_2]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1); $\{\text{Cr}(\text{OH})[\text{O}(\text{O})\text{CCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_3\text{Me}]_2\}_9$ (2); $\{\text{Cr}(\text{OH})[\text{O}(\text{O})\text{CCH}(\text{Pr})_2]_2\}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) и $\{\text{Cr}(\text{OH})[\text{O}(\text{O})\text{CCH}(\text{Et})_2]_2\}_9$ (4). Для коммерческого соединения предложили следующий состав – $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{EH})_2 \cdot \text{Cr}(\text{EH})_3]_3$.

Системы на основе 1–4, а также $(\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N})\text{AlEt}_2/\text{AlEt}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ оказались активными катализаторами тримеризации этилена. Наилучшие результаты показала каталитическая система, сформированная с использованием 1 (1038 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ = 92%, ПЭ < 0.1%) (табл. 1, 34). В попытках выделить интермедиаты, образующиеся при взаимодействии компонентов каталитической системы, авторам удалось получить продукт реакции 1 с $(\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N})\text{AlMe}_2 \cdot \text{OEt}_2$ (Al/Cr = 3/1), представляющий собой соединение 5. Атомам хрома была приписана степень окисления II. Аналогичное соединение 6 было получено путем взаимодействия $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ с $\text{LiAlEt}_2(\text{NiPr}_2)_2$ в толуоле. Синтезированные комплексы 5 и 6 также

Таблица 1. Основные данные три- и/или тетрамеризации этилена

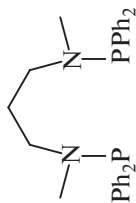
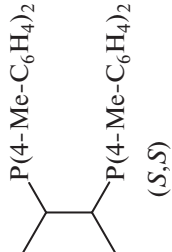
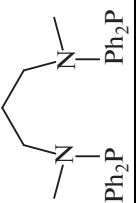
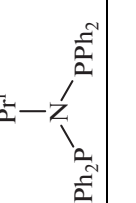

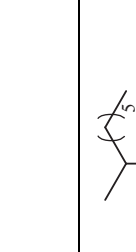
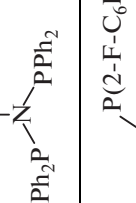
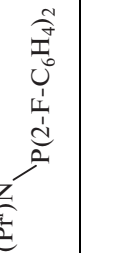
№	Соединение хрома	АОС	Лиганд	Модификатор	П, кг г ⁻¹ ч ⁻¹	1-С ₆ (α-С ₆)	1-С ₈ (α-С ₈)	1-С ₆ ⁺ + 1-С ₈	С ₁₀ ⁺	ПЭ	Условия	Ссылка
ТЕТРАМЕРИЗАЦИЯ И СМЕШАННЫЙ ПРОЦЕСС												
1	CrCl ₂ (THF) ₂	DMAO		—	2	7 (100)	93 (100)	100	0	0	MeCu, 80°C, 4 МПа, 30 мин	104
2	[CrCl ₂ (μ-Cl)L] ₂	ММАО-12А		—	580	9.4 (61.8)	77.4	86.8	5.5	1.9	MeCu, 25°C, 3 МПа, 60 мин	98
3	CrCl ₃ (THF) ₃	DMAO/ AlMe ₃		—	11	20 (100)	80 (100)	100	0	0	MeCu, 80°C, 4 МПа, 30 мин	104
4	Cr(асас) ₃	ММАО-3А		—	1500	14.0	68.9	82.9	11.9	0.4	ТМР, 60°C, 4.5 МПа, 34.5 мин	67
5	Cr(асас) ₃	MAO ^a		—	531	15.9 (99.7)	73.7 (99.3)	89.6	9.5	0.4	СуН, 45°C, 4 МПа, 20 мин	83
6	Cr(асас) ₃	AlEt ₃ , ММАО-3А		H ₂	1292	>15.3 (>95) ^b	>66.6 (>95) ^b	>81.9 ^b	13.6 ^b	—	СуН, 45°C, 8 МПа, 137 мин	81
7	Cr(TMHD) ₃	AlEt ₃		[(OctD) ₂ (Me)NH] · [BArF], O ₂	1598	16.8 (80.5)	69.6 (99.3)	86.4	8.1	0.1	ТМР, 60°C, 5 МПа, 411 мин	62
8	Cr(асас) ₃	MAO		ZnEt ₂ , H ₂	545	17.9 (95.6)	71.9 (99.7)	89.8	7.6	1.5	СуН, 45°C, 4.0 МПа, 15 мин	79

Таблица 1. Продолжение

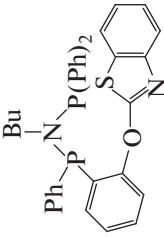
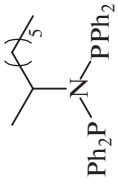
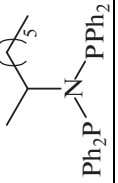
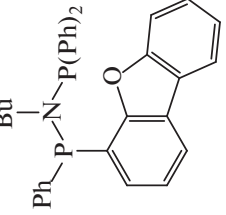
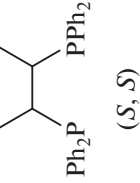
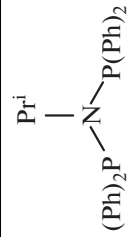
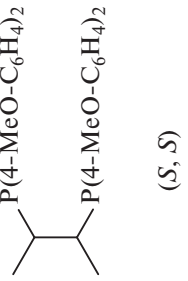
№	Соединение хрома	АОС	Лиганд	Модификатор	П, кг г ⁻¹ ч ⁻¹	1-C ₆ (α-C ₆)	1-C ₈ (α-C ₈)	1-C ₆ +1-C ₈	C ₁₀₊	ПЭ	Условия	Ссылка
9	Cr(асас) ₃	ММАО-3А		—	2400	18.2	67.0	85.2	10.4	0.8	ТМР, 60°С, 4.5 МПа, 19.5 мин	67
10	Cr(ТМНД) ₃	AlEt ₃		[(OctD) ₂ (Me)NH] · [BArF], O ₂	3489	18.0 (81.7)	66.1 (99.5)	84.1	10.5	0.2	PhCl, 60°С, 5.0 МПа, 254 мин	62
11	Cr(ТМНД) ₃	AlEt ₃		[(OctD) ₂ (Me)NH] · [BArF], O ₂	6238	18.1 (81.6)	63.9 (99.2)	82.0	12.3	0.3	CyH, 60°С, 5.0 МПа, 73 мин	62
12	Cr(асас) ₃	ММАО-3А		—	8000	20.3	66.2	86.5	8.0	0.2	ТМР, 60°С, 4.5 МПа, 14 мин	71
13	[CrCl ₂ (μ-Cl)L] ₂	ММАО-12А		—	3899	20.8 (82.5)	66.3	87.1	8.4	0.1	MeCy, 45°С, 4 МПа, 60 мин	98
14	Cr(асас) ₃	MAO		SiO ₂ (SBA-15) ^c	132	25.8 (89.7)	69.0	94.8	1.3	0.9	CyH, 50°С, 2.0 МПа, 30 мин	93
15	[CrCl ₂ (μ-Cl)L] ₂	ММАО-12А		—	1833	27.7 (89.4)	62.5	90.2	5.8	0.7	MeCy, 45°С, 3.0 МПа, 60 мин	98

Таблица 1. Продолжение

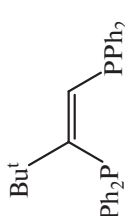
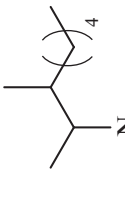
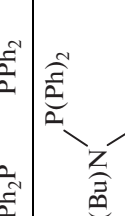
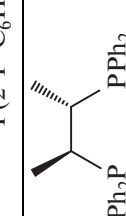
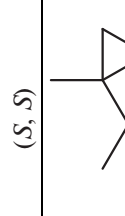
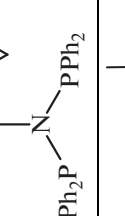
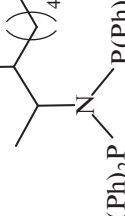
№	Соединение хрома	АОС	Лиганд	Модификатор	П, кг г ⁻¹ ч ⁻¹	1-С ₆ (α-С ₆)	1-С ₈ (α-С ₈)	1-С ₆ +1-С ₈	С ₁₀₊	ПЭ	Условия	Ссылка
16	[CrCl ₂ (μ-Cl)L] ₂	ММАО-3А		—	1908	24.5 (66.6)	54.8 (99.6)	79.3	6.7	0.9	MeCy, 40°C, 4 МПа, 30 мин	101
17	Cr(EH) ₃	AlEt ₃		[(OctD) ₂ (Me)NH] · [BArF]	3295	28.3 (90.2)	57.0 (99.5)	85.3	10.4	0.5	MeCy, 60°C, 5.0 МПа, 93 мин	63
18	Cr(acac) ₃	ММАО-3А		H ₂	8500	25.4	50.2	75.6	—	2.5	MeCy, 90°C, 4.5 МПа, 7.5 мин	74
19	[CrCl ₂ (μ-Cl)L] ₂	ММАО-12А		—	1929	31.4 (88.7)	59.2	90.6	4.7	0.7	MeCy, 45°C, 3.0 МПа, 60 мин	98
20	Cr(EH) ₃	AlEt ₃		[(OctD) ₂ (Me)NH] · [BArF]	4339	32.1 (92.4)	56.3 (99.6)	88.4	7.4	0.5	MeCy, 60°C, 5.0 МПа, 37 мин	63
21	Cr(EH) ₃	AlEt ₃		[(OctD) ₂ (Me)NH] · [BArF], ZnEt ₂ , O ₂	4275	31.7 (91.5)	53.5 (99.5)	85.2	11.2	0.3	MeCy, 60°C, 5.0 МПа, 78 мин	62
22	Cr(acac) ₃	ММАО-3А		—	12400	35.3	51.6	86.9	8.5	0.1	ТМР, 60°C, 4.5 МПа, 16 мин	67

Таблица 1. Продолжение

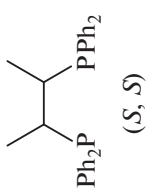

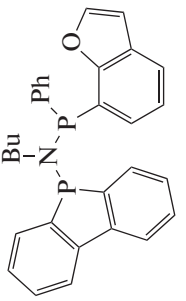
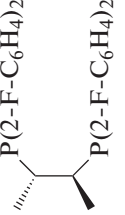
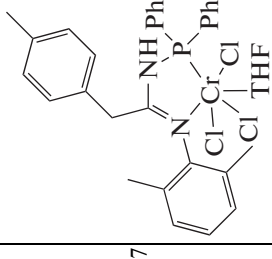
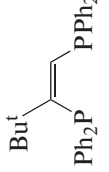
№	Соединение хрома	АОС	Лиганд	Модификатор	П, кг г ⁻¹ ч ⁻¹	1-С ₆ (α-С ₆)	1-С ₈ (α-С ₈)	1-С ₆ +1-С ₈	С ₁₀₊	ПЭ	Условия	Ссылка
23	[CrCl ₂ (μ-Cl)] ₂	ММАО-12А		—	4570	36.6 (92.9)	49.4	86.0	8.1	0.8	MeCu, 80°C, 3 МПа, 60 мин	98
24	Cr(acac) ₃	МАО		SiO ₂ ^c	327	44.2 (88.8)	47.7	91.9	1.4	0.9	CuH, 80°C, 2.0 МПа, 30 мин	95
25	Cr(acac) ₃	ММАО-3А		—	1100	43.3	44.2	87.5	7.5	1.5	ТМР, 100°C, 4.5 МПа, 42 мин	71
26	[CrCl ₂ (μ-Cl)] ₂	ММАО-3А		—	742	49.2 (99.3)	46.0 (98.9)	95.2	н.у.	0	MeCu, 45°C, 3.0 МПа, 60 мин	100
27		ММАО-3А	—	H ₂	331	52.1 (95)	41.5 (99)	93.6	>2.3	<1	CuH, 50°C, 4.8 МПа, 30 мин	60
28	[CrCl ₂ (μ-Cl)] ₂	ММАО-3А		—	4238	45.9 (87.6)	33.0 (99.3)	78.9	13.5	0.3	MeCu, 40°C, 4.0 МПа, 15 мин	101

Таблица 1. Продолжение

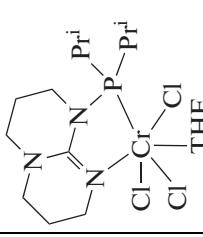
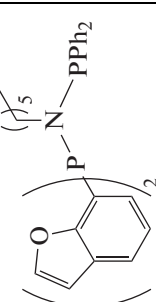
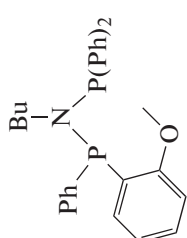
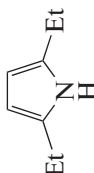
№	Соединение хрома	АОС	Лиганд	Модификатор	П, кг г ⁻¹ ч ⁻¹	1-C ₆ (α-C ₆)	1-C ₈ (α-C ₈)	1-C ₆ +1-C ₈	C ₁₀₊	ПЭ	Условия	Ссылка
29		ММАО-3А	—	H ₂	573	61.3 (91.5)	29.4 (97.7)	90.7	2.3	0.6	СyH, 70°C, 6.2 МПа, 20 мин	58
30	Cr(асас) ₃	ММАО-3А		—	3700	63.0	27.7	90.7	6.0	0.6	ТМР, 100°C, 4.5 МПа, 14 мин	71
31	Cr(асас) ₃	ММАО-3А		—	4100	55.5	24.4	79.9	16.5	0.4	ТМР, 60°C, 4.5 МПа, 16 мин	67
ТРИМЕРИЗАЦИЯ												
32	Cr(ЕН) ₃	AlEt ₃ / AlEt ₂ Cl ^d	2,5-ДМП	H ₂ , СВЧ-излучение	102	89.9 (99.3)	C ₈ = 0.3	1-C ₆ = 89.9	8.3	0.05	СyH, 80°C, 0.8 МПа, 30 мин	26
33	Cr(асас) ₃	DMAO/ Al(Bu) ³	2,5-ДМП	—	372	96.1 ^e	—	1-C ₆ = 96.1 ^e	—	~0	MeCy, 60°C, 3.0 МПа, 30 мин	41
34	[Cr(OH)(ЕН) ₂] ₁₄ ·2H ₂ O	AlEt ₃ / AlEt ₂ Cl	(Me ₂ C ₄ H ₂ N)AlEt ₂	—	1038	92 ^e	—	1-C ₆ = 92 ^e	—	0.06	MeCy, 90°C, 5.0 МПа, 30 мин	38
35	Cr(ЕН) ₃	AlEt ₃ / AlEt ₂ Cl		H ₂	161	93.5 (99.2)	—	1-C ₆ = 93.5	—	—	СyH, 92°C, 6.2 МПа, 30 мин	39

Таблица 1. Продолжение

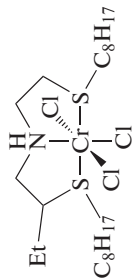
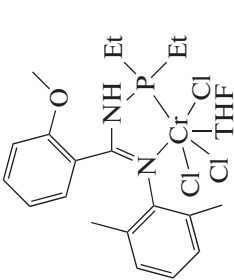
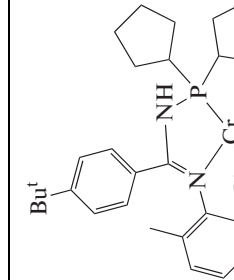
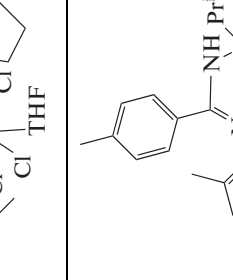
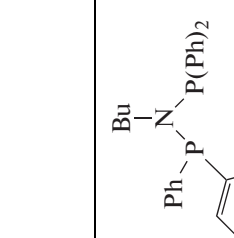
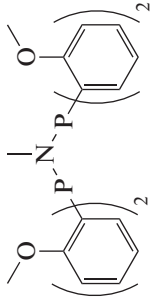
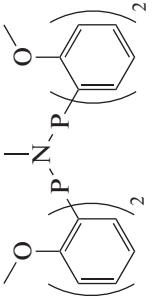
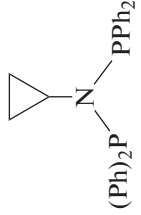
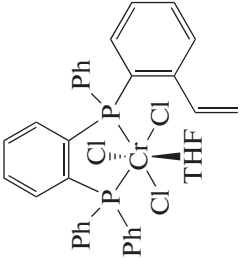
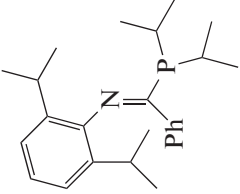
№	Соединение хрома	АОС	Лиганд	Модификатор	П, кг г ⁻¹ ч ⁻¹	1-C ₆ (α-C ₆)	1-C ₈ (α-C ₈)	1-C ₆ +1-C ₈	C ₁₀₊	ПЭ	Условия	Ссылка
36		MAO	—	—	42	96.8 (99.7)	C ₈ = 0.4	1-C ₆ = 96.8	1.8	0.5	MePh, 85°C, 4.0 МПа, 30 мин	53
37		ММАО-3А	—	H ₂	715 ^f	95.9 (99.8)	0.9 (96.5)	96.8	3.0	0.02	CyH, 70°C, 6.2 МПа, 30 мин	61
38		ММАО-3А	—	H ₂	2142 ^f	94.3 (99.8)	1.0 (98.6)	95.3	4.4	0.07	CyH, 70°C, 6.2 МПа, 15 мин	61
39		ММАО-3А	—	H ₂	1240 ^f	92.4 (99.7)	0.6 (98.0)	93.0	6.7	0.03	CyH, 70°C, 6.2 МПа, 30 мин	61
40	Cr(acac) ₃	ММАО-3А		—	6800	1-C ₆ = 78.5	1-C ₈ = 6.2	84.7	12.8	0.3	MeCy, 100°C, 4.5 МПа, 8 мин	71

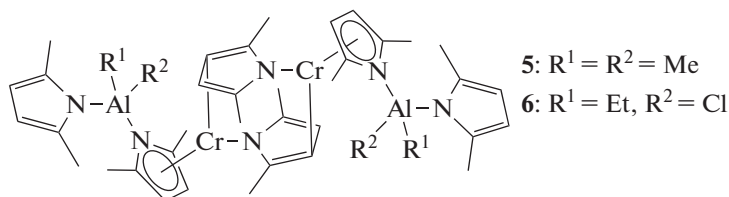
Таблица 1. Окончание

№	Соединение хрома	АОС	Лиганд	Модификатор	П, кг г ⁻¹ ч ⁻¹	1-C ₆ (α-C ₆)	1-C ₈ (α-C ₈)	1-C ₆ +1-C ₈	C ₁₀₊	ПЭ	Условия	Ссылка
41	Cr(EN) ₃	ММАО-20		O ₂	7179	84.1 (99.7)	9.3 (99.8)	93.4	5.8 (C ₁₅₊ =0)	0.4	MeCy, 60°C, 4.5 МПа, 21 мин	62
42	[CrCl ₂ (THF) ₄] [Al(OC(CF ₃) ₃) ₄]	AlMe ₃		—	25	95.1	3.9	99.0	0	1.0	PhCl, 45°C, 4.0 МПа, 30 мин	88
43	Cr(O)(OC(CH ₂) ₄ CH(CH ₃) ₂) ₃	AlEt ₃		CHCl ₂ CHCl ₂ , SiO ₂	1116	1-C ₆ =95.1	—	1-C ₆ =95.1	—	0.02	MePh, 90°C, 4.0 МПа, 40 мин	90
44		MAO	—	—	1914	83.0 (98.6)	C ₈ =6.5	1-C ₆ =83.0	7.6	1.6	MeCy, 75°C, 4.0 МПа, 30 мин	103
45	Cr(EN) ₃	ММАО-3А		ZnEt ₂	2799	83.6 (99.7) ^e	12.6 (99.9) ^e	96.2	3.5 ^e	1.6	MeCy, 60°C, 4.0 МПа, 64 мин	108

^a MAO был получен путем взаимодействия Al(CH₃)₃ с Ph₃CONi; ^b Массовая доля в олигомерном продукте; ^c Нанесенный катализатор; ^d Смесь AlEt₃/AlEt₂Cl обработывали СВЧ-излучением перед смешением с Cr(EN)₃/2,5-ДМП; ^e Молярная доля в олигомерном продукте; ^f Смесь комплекса/ММАО-3А подвергался старению перед использованием в олигомеризации.

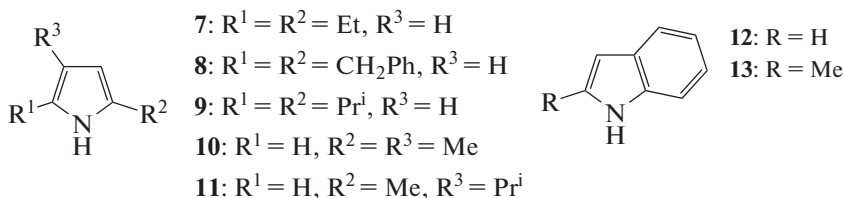
показали сравнительно высокую активность в тримеризации этилена в присутствии $\text{AlEt}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$. Было предположено, что аналог **5** с $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ мо-

жет быть интермедиатом, образующимся при формировании каталитической системы на основе **1**.



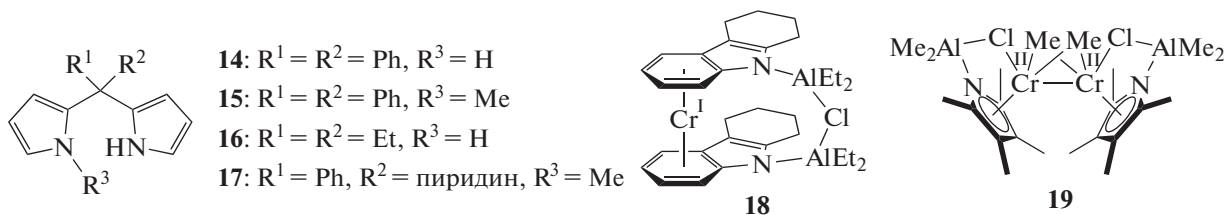
В последние годы были опубликованы работы, в которых приведены данные для систем, содержащих производные пиррола или индола. В патенте [39] приводятся результаты олигомеризации этилена в среде CuH на системах $\text{Cr}(\text{EH})_3/\text{L}/\text{AlEt}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{H}_2$ (L = пиррол, 2,5-ДМП, **7–13**). Из анализа данных по максималь-

ной активности и соответствующих значений селективности катализаторов следует, что баланс между активностью и селективностью достигается в случае использования **11** ($92 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $1\text{-C}_6 = 94.9\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 98.9\%$) и **7** ($161 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $1\text{-C}_6 = 93.5\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 99.2\%$) (табл. 1, 35).



В статье [40] для проведения превращений этилена наряду с 2,5-ДМП использовали лиганды **14–17** содержащие два пиррольных фрагмента. Реакции проводились с участием систем $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{L}/\text{CCl}_3\text{CCl}_3/\text{AlEt}_3$ в среде MeCu при высокой температуре (120°C). Показатели систем с лигандами, содержащими две пиррольные группы, были ниже, чем с 2,5-ДМП. Для катализаторов, содержащих 2,5-ДМП, **14** и **15** в качестве активаторов были использованы MAO, MMAO (для **15**) или DMAO [41]. В случае

применения MAO основным продуктом был ПЭ (2,5-ДМП, **14**), или система была неактивна (**15**). Отсутствие продукта наблюдали и для MMAO. Катализаторы, активированные DMAO, наряду с ПЭ ($31.1\text{--}92.9\%$) приводили к образованию смеси олигомеров, содержащих преимущественно гексен-1. Для системы, содержащей 2,5-ДМП и $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3/\text{DMAO}$ (500/250) была получена наибольшая активность $372 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ при $1\text{-C}_6 = 96.1\%$ и ПЭ = 0% (табл. 1, 33).

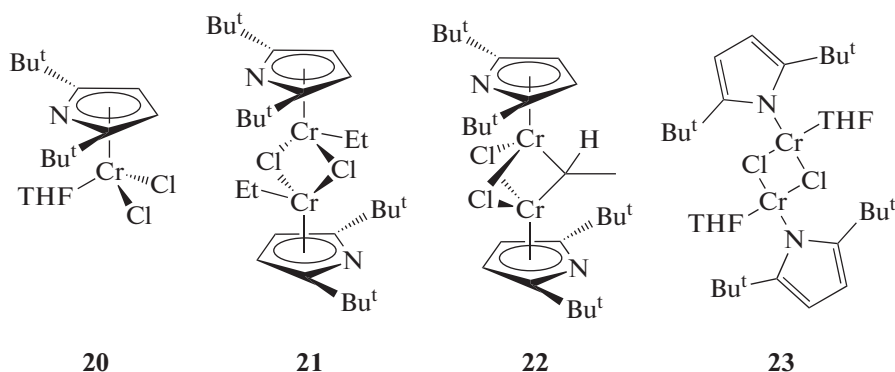


В работах [42, 43] было показано, что соединения **18** и **19** являются однокомпонентными катализаторами (далее применяется термин самоактивирующиеся) при тримеризации этилена в

гексен-1 в среде MeCu . Эти комплексы хрома содержат гетероциклические лиганды, взаимодействующие с металлом посредством π -систем, и алюминатные фрагменты, σ -связанные

с атомами азота. Предполагается, что в обоих случаях каталитически активными являются

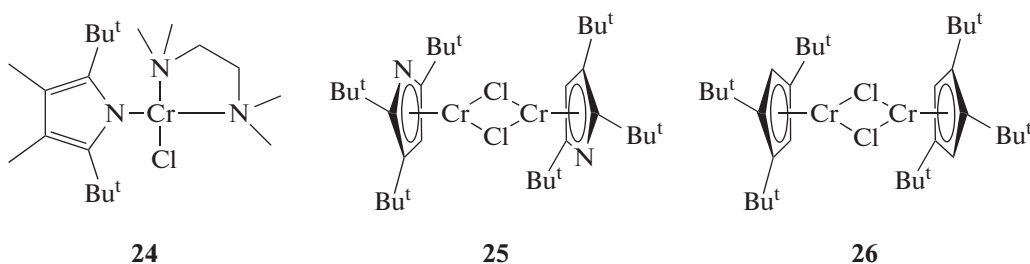
частицы хрома(I), в которых с атомами азота связаны AlR_2Cl .



Авторы статьи [44] получили соединение хрома **20** с 2,5-ди-*трет*-бутилпирролидом, имеющим объемные алкильные группы, способные предотвращать координацию соединений алюминия к атому азота. При взаимодействии **20** с AlEt_3 в определенных условиях были получены **21** ($\text{Al/Cr} = 1$), **22** ($\text{Al/Cr} = 0.5$). Также был синтезирован **23** (в результате реакции **22** с AlEt_3 ($\text{Al/Cr} = 2$) и кристаллизации в среде THF). Все эти комплексы были испытаны как катализаторы превращения этилена в среде MeCu с использованием AlEt_3 в качестве активатора. **20**, **22** катализировали олигомеризацию с активностью до $63 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, ПЭ = 0–7% и $1\text{-C}_6 = 75\text{--}91\%$ (в работе указаны доли олигомеров в жидком продукте). Комплекс **21** оказался однокомпонентным катализатором тримеризации ($1 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $1\text{-C}_6 = 98\%$), но доля ПЭ составила 18%. При использовании активатора наблюдалось увеличение активности и снижение доли ПЭ

в продукте. Для этой системы удалось получить $1\text{-C}_6 = 93\%$ без образования ПЭ при активности $17 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. **23** оказался неактивным. Показано, что объемные заместители в *орто*-положениях пиррольного цикла предотвращают координацию AlR_3 к депротонированному атому азота, наблюдавшуюся ранее для аналогичных систем с менее объемными группами [42, 43, 45].

Недавно стало известно, что для катализа реакций этилена были протестированы комплексы Cr(II) с пирролильными (**24** и **25**) и циклопентадиенильными (**26**) лигандами в среде толуола при активации MAO или $\text{AlMe}_3/[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{Me}_3\text{N}]\text{Cl}$ [46]. Соединения **25** и **26** с η^5 -координированными лигандами катализировали неселективную олигомеризацию этилена, тогда как в присутствии комплекса **24** с κN -связанным гетероциклом наблюдали образование ПЭ.



Очень интересные результаты получены авторами патента [47]. Для проведения олигомеризации использовались нанесенные катализаторы, полученные смешением пирролид-содержащего комплекса хрома $[\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2][\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_3\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)]$, AlEt_3 и носителя. При использовании в качестве носителя микропористого цеолита AlPO-8 вместо немикропористого фосфата алюминия AlPO_4 произошло изменение направления реакции с тримеризации ($1\text{-C}_6 = 85\%$) на образование C_{14}

олигомеров (80%). Исследователи связали такие эффекты со стабилизацией каталитически активных интермедиагов за счет адсорбции в порах, размер которых несколько больше размера этих интермедиагов [48].

В работе [49] рассматривается влияние водорода и добавок титана на поведение нанесенного катализатора полимеризации Cr/SiO_2 , активируемого AlMe_3 . Установлено, что наилучшие показатели в олигомеризации этилена проявил образец CS (содержание хрома 0.52%, активация при

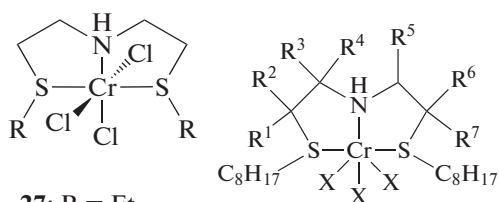
775°C), в то время как увеличение доли модифицирующих титановых добавок в образцах CTS1-CTS5 от 2.2 до 4.7% приводит к значительному понижению активности катализатора. Введение процесса в присутствии водорода позволило повысить активность образца CS (содержание образующихся олигомеров C₄ увеличилось), однако содержание C₆ в смеси снизилось с 90 до 80%.

Из вышеприведенного следует, что за последнее время разным исследовательским группам удалось разработать модификации системы Phillips, являющиеся эффективными катализаторами тримеризации этилена в гексен-1, а также дальше продвинуться в понимании механизма ее работы.

Системы на основе комплексов с тридентатными SNS-лигандами. Результаты, полученные при изучении олигомеризации этилена в присутствии таких систем и опубликованные до рассматриваемого нами временного периода, подробно описаны в обзорах [2–4].

Каталитические системы на основе бис(сульфанил)аминных лигандов могут демонстрировать

хорошую активность и высокую селективность в катализе тримеризации этилена в гексен-1 (для системы 28/MAO в среде толуола: 161 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ = 98.1%, ПЭ = 0.2%) [50]. В работах [51, 52] показано, что в ряду комплексов 27–31, содержащих различные углеводородные заместители при атомах серы, наибольшая активность (174 кг г⁻¹ ч⁻¹) в олигомеризации этилена (активатор – MAO, среда – толуол) достигается при промежуточной длине алкильного заместителя (R = *n*-C₅H₁₁). Катализатор с циклогексильным заместителем имел активность меньшую, чем системы содержащие другие алифатические заместители. В случае 31 активность не превышала 1 кг г⁻¹ ч⁻¹, и образовалось 22% C₄-олигомеров (другие катализаторы давали менее 1% бутена-1 и, вероятно, катализировали преимущественное образование гексена-1). Для системы 29/MAO изучено влияние температуры, давления, соотношения Al/Cr, реакционной среды на тримеризацию.



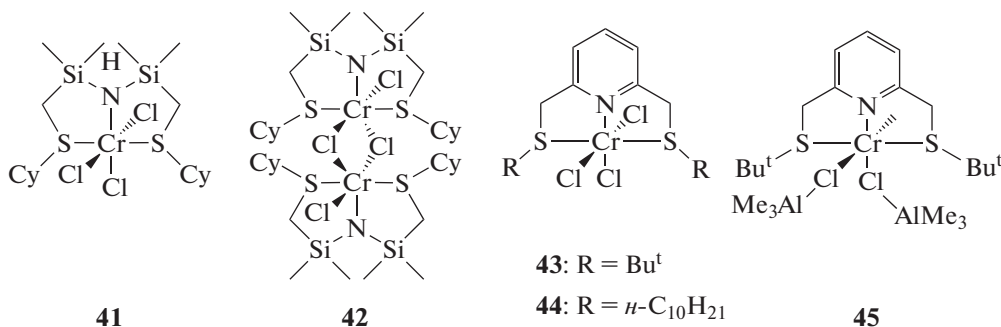
- 27: R = Et
- 28: R = *n*-C₅H₁₁
- 29: R = *n*-C₁₂H₂₅
- 30: R = Cy
- 31: R = бензил

- 32: R¹ = R² = Me, R³ = R⁴ = R⁵ = H, R⁶ = R⁷ = Me, X = Cl
- 33: R¹ = Et, R² = R³ = R⁴ = R⁵ = R⁶ = H, R⁷ = Et, сформирован *in situ*: 34 + Cr(acac)₃
- 34: R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = Me, R⁵ = R⁶ = H, R⁷ = Et, X = Cl
- 35: R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = R⁵ = Me, R⁶ = R⁷ = H, X = 2-ЕН
- 36: R¹ = R² = H, R³ = R⁴ = Me, R⁵ = R⁶ = H, R⁷ = Et, X = Cl
- 37: R¹ = R² = H, R³ = R⁴ = Me, R⁵ = H, R⁶ = R⁷ = Me, X = Cl
- 38: R¹ = Et, R² = R³ = R⁴ = R⁵ = R⁶ = R⁷ = H, X = Cl
- 39: R¹ = R² = R³ = R⁴ = H, R⁵ = Me, R⁶ = R⁷ = H, X = Br
- 40: R¹ = R² = R³ = R⁴ = R⁵ = R⁶ = R⁷ = H, X = Cl

В патенте [53] приведен способ синтеза SNS-лигандов и результаты олигомеризации в присутствии комплексов хрома с этими соединениями и MAO в среде толуола. Системы на основе комплексов 32, 36 и 37, содержащих лиганды с четвертичными атомами углерода в S–C–C–N–C–C–S цепи, продемонстрировали наихудшие результаты: при использованных условиях их активность не превышала 7 кг г⁻¹ ч⁻¹, и наблюдалось повышенное полимерообразование (ПЭ = 5.6–19.3%). Помимо этого, для 32, 37 селективность 1-C₆ была ниже 45%. В случае 35 активность достигала 19 кг г⁻¹ ч⁻¹ при 1-C₆ = 90.5%, α-C₆ = 99.7%, ПЭ = 2.0%. Самые лучшие результаты получены при использовании лигандов 33, 34, 38, 39, 40: 27–42 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ = 92.4–96.8%, α-C₆ ≥ 99.5%, ПЭ = 0.5–1.3% (табл. 1, 36).

Исследователями группы S. Gambarotta описан синтез комплексов хрома(III) 41 и 42 с модифици-

рованным SNS лигандом, в котором одна метиленовая группа углеводородного мостика замещена на диметилсилильную группу [54]. Однако в противоположность комплексу 30 при активации MAO в среде толуола они не показали каталитической активности в превращении этилена. Установлено, что при реакции с AlMe₃ они разлагаются с выделением металлического хрома и сделан вывод, что такой модифицированный лиганд не способен стабилизировать интермедиаты хром(III) и хром(I), в присутствии которых должна протекать тримеризация. Было синтезировано несколько комплексов хрома(II) с этими лигандами, однако в присутствии MAO протекала неселективная олигомеризация этилена. Полученные данные указывают на то, что образующиеся каталитически активные частицы содержат депротонированный лиганд.



Ранее было обнаружено, что катализаторы на основе соединений хрома(III) с бис(сульфанил)пиридиновыми лигандами способны катализировать тримеризацию этилена [55]. Авторы [56] синтезировали и охарактеризовали соединения **43** и **44**. При взаимодействии **43** с AlMe₃ был получен комплекс **45**. В среде толуола в присутствии MAO эти соединения вели тримеризацию этилена (1-C₆ = 75–82%), но со значительной долей ПЭ в продукте (17–24%). Активность не превышала 5 кг г⁻¹ ч⁻¹.

Комплекс **45** оказался самоактивирующим катализатором, так как способствовал протеканию тримеризации этилена в отсутствие MAO (0.6 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ = 76%, ПЭ = 23%). Авторы предположили, что в условиях эксперимента (60°C, 3 МПа) происходит диссоциация AlMe₂Cl и восстановительное элиминирование диалкильных частиц хрома(III) с образованием каталитически активных частиц хрома(I) по схеме 2.

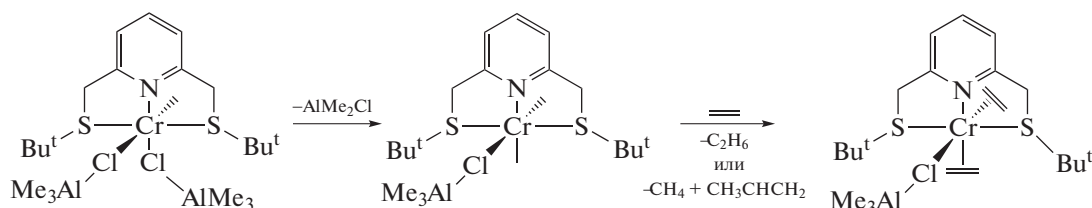


Схема 2. Превращение комплекса **45** в условиях эксперимента.

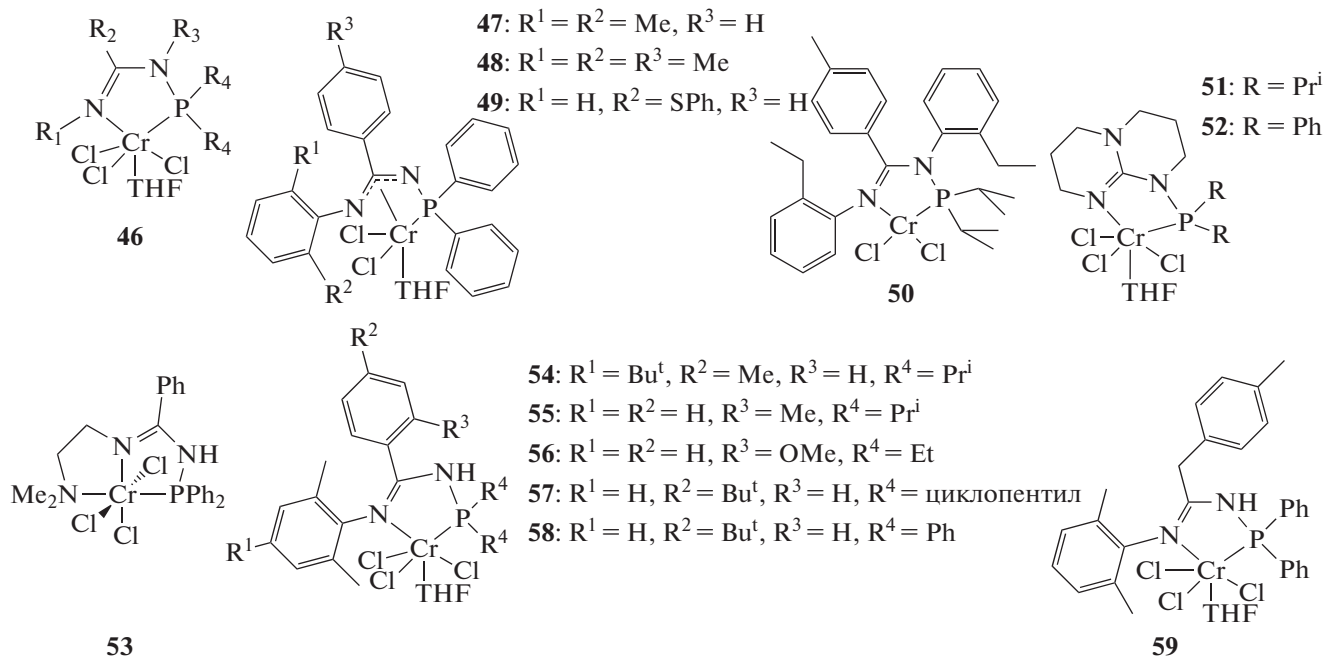
Аналог **43**, содержащий хром(II), [CrCl₂(THF)L] в присутствии MAO катализировал неселективную олигомеризацию этилена с преобладанием C₆-фракции, что указывает на необходимость предотвращения образования в системе комплексов хрома(II) для протекания селективной тримеризации.

Системы на основе комплексов с фосфаниламидиновыми и фосфаниламидинатными лигандами. Исследователи фирмы "Chevron Phillips" провели синтез и испытание в реакциях превращения этилена большого набора (более 80 соединений) комплексов хрома с разными N²-фосфаниламидинатными (**47**, **48** и **49**) и N²-фосфаниламидиновыми лигандами (**50–59**) [57–60]. В общем виде комплексы имеют состав **46** (заместители приведены в табл. 2).

В качестве реакционной среды использовался СуН, активатора – ММАО-3А. В систему также вводился водород. Благодаря проведенному скринингу таких катализаторов было обнаружено, что они способны вести высокоселективную тримеризацию этилена, смешанный процесс по-

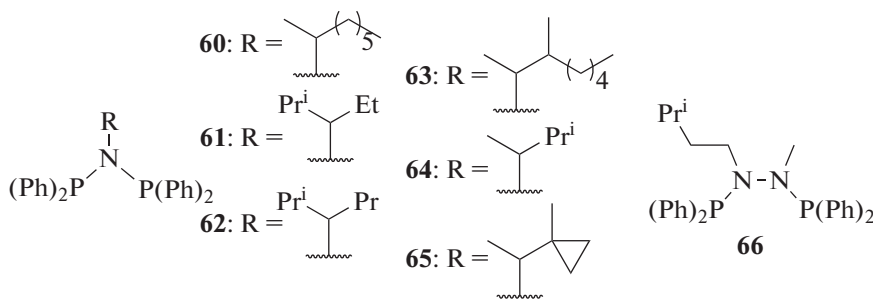
лучения гексена-1 и октена-1 или полимеризацию. Системы на основе **54**, **55** и **56** обеспечивали селективную тримеризацию этилена с образованием высокочистой C₆-фракции с достаточно высокой активностью: 715–1240 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ = 92.4–95.9%, α-C₆ = 99.7–99.9%, ПЭ = 0.02–0.6% (табл. 1, 37 и 39) [61]. Для **57** за 15 мин реакции было зарегистрировано наибольшее для этих систем значение активности 2142 кг г⁻¹ ч⁻¹ (1-C₆ = 94.3%, α-C₆ = 99.8%, ПЭ < 0.07%) (табл. 1, 38) [61]. Использование исследователями структур **51**, **58** и **59** позволило получить смеси гексена-1 и октена-1 со значительной долей последнего и относительно невысоком содержании полимера (ПЭ = 0.6–2%) (159–573 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆+1-C₈ = 90.7–93.6%, 1-C₆ = 49.1–71.7%, α-C₆, α-C₈ = 91.5–99%) (табл. 1, 27 и 29) [58, 60].

В работе [62] имеются данные, из которых следует, что на показатели каталитической системы **59**/ММАО-20 (среда – MeCy) влияет концентрация кислорода в этилене.



Системы на основе бис(фосфанил)аминных и подобных им лигандов. Патентная и научная литература, описанная по подобным катализаторам до июня 2010 г. рассмотрена в обзорах, а также других публикациях, носящих обобщающий ха-

рактер [2–4, 6, 9, 15]. За последние годы было опубликовано много результатов исследований, посвященных их модификации с целью увеличения активности, стабильности и селективности, а также изучению механизма олигомеризации.



В работах [62, 63] приводятся результаты испытания лигандов **60–65**, содержащих объемные алкильные группы при атоме азота, в составе каталитической системы $\text{Cr}(\text{EH})_3/\text{L}/\text{AlEt}_3/[(\text{OctD})_2(\text{Me})\text{NH}][\text{BArF}]$ (OctD – *n*-октадецил, $\text{BArF} = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) при использовании MeCu в качестве среды. Катализаторы на основе бис(фосфанил)аминных лигандов давали преимущественно смеси гексена-1 и октена-1 ($1-\text{C}_6 + 1-\text{C}_8 = 85.2\text{--}88.4\%$, $\alpha\text{-C}_6 > 89.0\%$, $\alpha\text{-C}_8 > 99.0\%$) с преобладанием последнего ($1-\text{C}_8 = 56.0\text{--}59.2\%$). Активность систем находилась в интервале $2023\text{--}4339 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, а доля ПЭ $0.4\text{--}0.8\%$ (табл. 1, 17 и 20). Катализатор, полученный с использованием производного гидразина **66**, также вел смешанный процесс, но с получением преимущественно гексена-1 (применяли $\text{Cr}(\text{TMHD})_3$ (TMHD – 2,2,6,6-

тетраметил-3,5-гептандионат) и CuH в качестве соединения хрома и среды соответственно).

Для катализатора $\text{Cr}(\text{TMHD})_3/\mathbf{60}/\text{AlEt}_3/[(\text{OctD})_2(\text{Me})\text{NH}][\text{BArF}]$ в этой среде активность достигала $4880 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ при $1-\text{C}_6 + 1-\text{C}_8 = 74.1\%$, $1-\text{C}_8 = 58.6\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 79.6\%$, $\alpha\text{-C}_8 = 99.2\%$, ПЭ = 0.3% , однако доля продуктов C_{10+} значительна (20.3%). Для системы $\text{CrX}_3/\mathbf{60}/\text{AlEt}_3$ ($\text{X} = \text{EH}, \text{TMHD}$) было проведено варьирование структуры боратов, используемых для проведения реакций превращения этилена в среде CuH : $[\text{Me}_2(\text{Bu})\text{NH}][\text{BArF}]$, $[\text{Me}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{NH}][\text{BArF}]$, $[\text{Me}_2(\text{Ph})\text{NH}][\text{BArF}]$, $[\text{Me}(\text{Pr})_2\text{NH}][\text{BArF}]$, $[(\text{OctD})_2(\text{Me})\text{NH}][\text{BArF}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_2(\text{Ph})\text{NH}][\text{BArF}]$, $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}][\text{BArF}]$, $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2(\text{Me})\text{NH}][\text{BArF}]$.

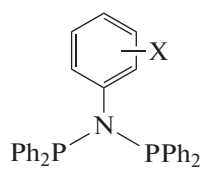
Таблица 2. Заместители в фосфинамидиновых лигандах комплексов хрома 46

Заместитель	
R ¹	
R ²	
R ³	
R ⁴	

Для первых четырех боратов наблюдались относительно невысокие значения активности катализатора (25–70 кг г⁻¹ ч⁻¹), и значительную долю продукта составлял полимер (19.4–77.6%). Повышение растворимости боратов в реакционной среде путем увеличения длины и количества алкильных заместителей привело к возрастанию активности каталитической системы.

В присутствии остальных боратов при большей активности и меньшем полимерообразовании протекало образование октена-1 и гексена-1 с преобладанием первого. Самая высокая активность 2478 кг г⁻¹ ч⁻¹ была получена для [(OctD)₂(Me)NH][BArF] при 1-C₆ + 1-C₈ = 86.4%, 1-C₈ = 65.2%, α-C₈ = 99.4, α-C₆ = 79.3%, доля полимера в продукте была наименьшей (ПЭ = 0.6%).

T. Jiang и др. синтезировали ряд бис(фосфин)аминных лигандов, отличающихся природой, числом и положением галогеновых заместителей в ароматическом радикале при атоме азота с последующим тестированием их в составе каталитических систем типа Cr(acac)₃/L/MAO (среда – CuH) [64].



- | | |
|--------------|-----------------------------|
| 67: X = 2-F | 72: X = 3-Br |
| 68: X = 2-Cl | 73: X = 2,3-Cl ₂ |
| 69: X = 2-Br | 74: X = 2,5-Cl ₂ |
| 70: X = 2-I | 75: X = 3,5-Cl ₂ |
| 71: X = 3-Cl | 76: X = 3,4-Cl ₂ |

В серии моноортозамещенных лигандов 67–70 наилучшие результаты демонстрировала каталитическая система на основе орто-фторпроизводного (48 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ + 1-C₈ = 79.5%, 1-C₈ = 64.8%, ПЭ = 6.1%). Для катализаторов, содержащих лиганды 68–70 с более объемными и менее электроотрицательными заместителями, активность была более чем в 2 раза ниже, селективность по-гексену-1 возросла до ~20%, но примерно в 2 раза упала доля октена-1 и значительно увеличилась доля побочных продуктов (C₁₀₊, ПЭ). Изменение положения заместителей в мета-положение бензольного кольца (71 и 72) привело к повышению активности по 1-C₆ и снижению доли C₁₀₊. Изменение других показателей зависело от природы заместителя. Применение дизамещенных производных позволило получить продукты с 1-C₆ + 1-C₈ = 76.3–86.9% при пониженном полимерообразовании (ПЭ < 5%), а лиганд 76 позволил получить наилучшие, для таких систем, результаты: 36 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ + 1-C₈ = 86.9%, 1-C₈ = 66.6%, ПЭ = 0.7%.

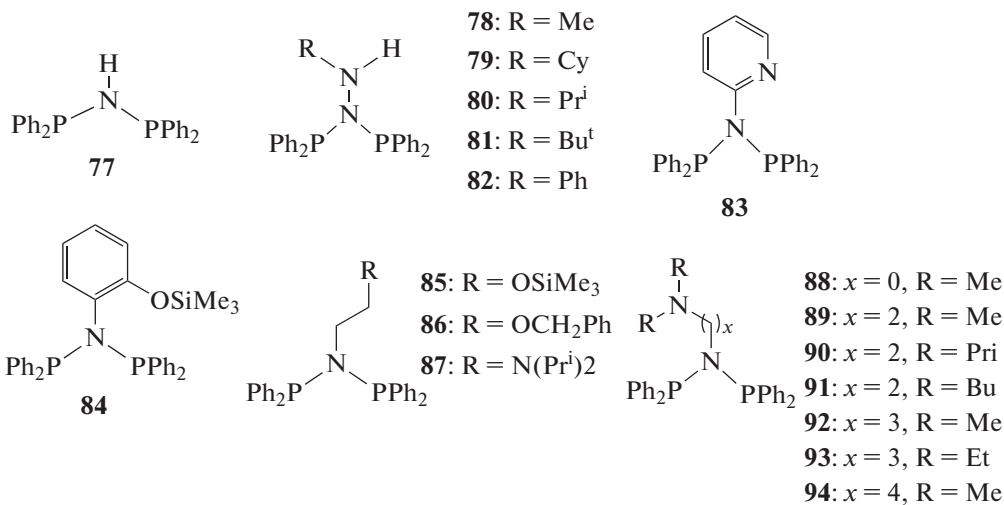
Из сравнения результатов, полученных для систем на основе 68, 71, 75 с результатами для катализаторов, содержащих аналогичные лиганды с метильными заместителями (ван-дер-ваальсовы радиусы Me и Cl близки) в тех же положениях бензольного кольца, следует, что повышение электронной плотности на бензольном кольце способствует росту активности, выходу 1-C₆ + 1-C₈, 1-C₈ и уменьшению доли ПЭ и C₁₀₊.

Таблица 3. Заместители, применяемые в структуре 116

	117	118	119	120	121	122	123	124
Ar ¹						Ph		
Ar ²		Ph	Ph	Ph	Ph	Ph		
R	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	Bu	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	Bu	Bu	Bu	Bu

В работе [65] использовано два класса лигандов, имеющих структуру (Ph₂P)₂NR: лиганды 77–82, содержащие N–H фрагмент, а также лиганды 83–87, имеющие донорную группу, связанную с атомом азота через ароматический или этильный мостик. Системы CrCl₃(THF)₃/L/AlEt₃ (L = 77–83, 87) в среде СуН показали довольно низкую активность (<6 кг г⁻¹ ч⁻¹), низкую селективность по α-олефинам и давали значительные количества ПЭ (33.9–93.1%). При этом катализаторы, содер-

жащие 84–86, были практически неактивны. Применение MAO для систем на основе 78, 84, 85, 87 позволило достичь сравнительно невысокого полимерообразования (ПЭ = 4.2–15.7%) и получения высокоочищенной октенной фракции (1-C₈ = 50.5–60.3%, α-C₈ = 94.5–96.4%). Наибольшая активность (425 кг г⁻¹ ч⁻¹) была получена для катализатора на основе 87. В присутствии катализаторов, содержащих 79–83, 86, доля ПЭ превышала 21%.



Авторами изучены в среде толуола системы CrX₃(THF)_{*n*}/L/MAO (X = Cl, *n* = 3; X = асас, *n* = 0), включающими PNP лиганды с различными диалкиламиногруппами [66]. Применение CrCl₃(THF)₃ в присутствии 88 способствовало неселективной олигомеризации, а в присутствии 94 преимущественно образовался ПЭ. Катализаторы на основе других лигандов проявили активность в тетрамеризации (более 43% октена-1 в олигомерном продукте), доля ПЭ была не ниже 15% (кроме 93, который при 60°C давал 1-C₈ = 55.0% и ПЭ = 7.4%). Продукт с наименьшим содержанием ПЭ равным

3.3% удалось получить при 60°C для системы, включающей 90 и Cr(асас)₃ вместо CrCl₃(THF)₃. При этих условиях некоторые характеристики этой системы (активность, доля олигомерного продукта, 1-C₈) превосходили показатели катализатора с известным лигандом 105. Однако наилучшие результаты получены для системы на основе 105 при 30°C.

Известно, что наличие метокси-групп в орто-положении бензольного кольца в лигандах типа (Ar₂P)₂NR приводит к тому, что каталитическая система способствует протеканию преимуще-

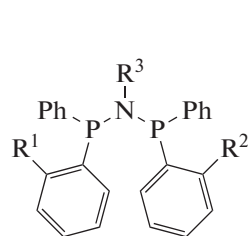
Таблица 4. Заместители, применяемые в структуре 127

	128	129	130	131	132	133	134
R ¹	2-MeO-C ₆ H ₄	2-MeO-C ₆ H ₄	Ph	Bu ^t	2-MeO-C ₆ H ₄	2-MeO-C ₆ H ₄	2-MeO-C ₆ H ₄
R ²	2-MeO-C ₆ H ₄	Ph	Ph	Bu ^t	2-MeO-C ₆ H ₄	2-MeO-C ₆ H ₄	2-MeO-C ₆ H ₄
R ³	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Pr ⁱ

ственно реакции тримеризации [3, 4]. Однако из данного патента [67] следует, что замещение CH₃ радикала в метокси-группе на электроноакцепторную группу приводит к получению катализаторов, которые позволяют изменить направление реакции в сторону преимущественного образования октена-1 (Cr(acac)₃/L/ММАО-3А, 2,2,4-триметилпентан (ТМР)).

Так при использовании лигандов **95** и **96** около 55% продукта составлял гексен-1 (1-C₆ + 1-C₈ = 65.9–79.9%) (табл. 1, 31), а для лигандов с электроноакцепторными группами, связанными с атомом кислорода (**97–101**) основным продуктом является

уже октен-1 (1-C₈ = 52.9–67.0%, 1-C₆+1-C₈ = 76.2–86.3%). Для лигандов **100** и **101** содержание октена-1 составило соответственно 65.6 и 67.0% (табл. 1, 9), что близко к значению 68.9% для незамещенного дифосфина **105** (табл. 1, 4). В случае лигандов **102**, **103**, **106** значительную долю продукта составлял полимер (ПЭ = 11–23%), хотя селективность по октену-1 была не меньше 30% (1-C₆ + 1-C₈ = 61.0–62.6%). При использовании *орто*-фторпроизводного **104** получено значительное содержание октена-1 (1-C₈ = 53.2%, 1-C₆ + 1-C₈ = 82.3%).



95: R¹ = OMe, R² = H, R³ = Prⁱ

96: R¹ = OMe, R² = H, R³ = Bu

97: R¹ = OCF₃, R² = H, R³ = Prⁱ

98: R¹ = OCF₃, R² = H, R³ = Bu

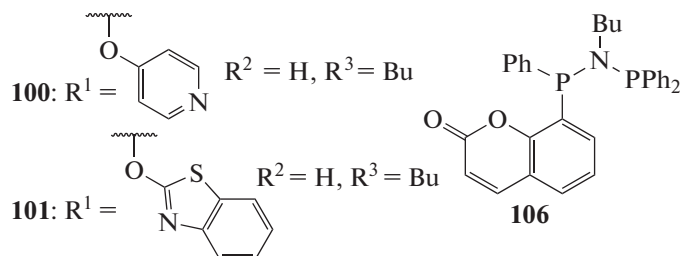
99: R¹ = R² = OCF₃, R³ = Bu

102: R¹ = SCF₃, R² = H, R³ = Bu

103: R¹ = OSO₂Me, R² = H, R³ = Bu

104: R¹ = F, R² = H, R³ = Prⁱ

105: R¹ = R² = H, R³ = Prⁱ



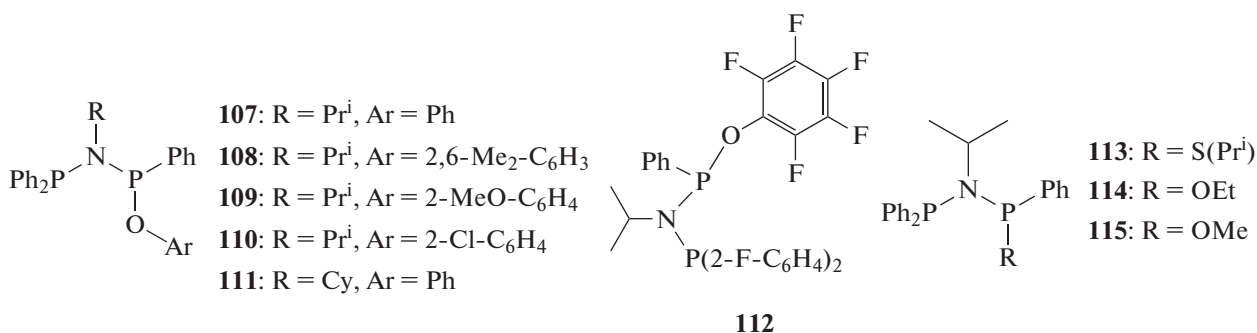
Следует отметить, что для лиганда **97** за 10 мин реакции зарегистрировано наибольшее значение активности 5800 кг г⁻¹ ч⁻¹ (1-C₆ + 1-C₈ = 86.3%, 1-C₈ = 53.3%, ПЭ = 0.4%), превышающее значения для катализаторов с другими лигандами, испытанными в тех же условиях, а при уменьшении концентрации хрома в 4 раза до 0.6 × 10⁻⁵ моль л⁻¹ и проведении реакции в течение 16 мин было зарегистрировано значение 12400 кг г⁻¹ ч⁻¹ (табл. 1, 22), одно из самых боль-

ших среди опубликованных в литературе для три- и тетрамеризации этилена.

Авторы [68] синтезировали ряд PNP-лигандов **107–111**, содержащих арилокси группу и испытали их в составе систем Cr(acac)₃/L/ММАО-3А. При одинаковых условиях в среде PhCl, толуола или MeCu эти лиганды позволили получить преимущественно смеси гексена-1 и октена-1 (1-C₆ + 1-C₈ = 58.2–81.5%, 1-C₈ = 24.3–54.4%) с активностью 10–158 кг г⁻¹ ч⁻¹ и ПЭ = 3.3–19.8%. В слу-

чае **107**, **109**, **110**, **111** при замене MeCu на PhCl наблюдалось увеличение активности 1-C₆, α-C₆, 1-C₆ + 1-C₈ (для **107** этот показатель уменьшился) и снижение 1-C₈ и ПЭ. Для катализатора на основе **107** применение CrCl₃(THF)₃ вместо Cr(асас)₃ или толуола вместо MeCu в основном негативно повлияло на получаемые характеристики (кроме

повышения 1-C₈ для олигомеризации в среде толуола). Наибольшую активность при хорошей селективности по альфа-олефинам и относительно низком полимерообразовании удалось достичь после оптимизации системы с **111**: 317 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ + 1-C₈ = 82.3%, 1-C₆ = 44.2%, α-C₆ = 91.3, α-C₈ = 99.1%, ПЭ = 3.2%.



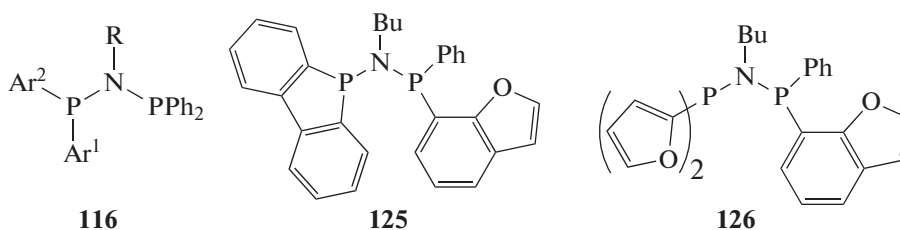
В патенте [69] сообщается о том, что олигомеризация этилена с получением преимущественно смеси октена-1 и гексена-1 может быть проведена в присутствии PNP лигандов, содержащих оксоперфторуглеродородную группу. На каталитической системе Cr(асас)₃/**112**/ММАО-3А/Н₂ в среде MeCu были получены высокие значения активности 2860–2962 кг г⁻¹ ч⁻¹. Основными продуктами были гексены и октены с преобладанием первых: 1-C₆ = 47.8–53.9%, α-C₆ = 97%, C₈ = 25.2–31.3%, ПЭ < 1%.

Недавно были опубликованы данные, согласно которым для получения смесей гексена-1 и октена-1 могут быть применены катализаторы, содержащие лиганды, структура которых модифицирована по сравнению с известным соединением **105** путем введения алкилсульфанильной (**113**) или алкоксигруппы (**114** и **115**) вместо фенильного радикала [70]. Эти лиганды были испытаны в сочетании с неуказанным соединением хрома и ММАО-3А или МАО в среде PhCl. Такие каталитические системы имели следующие характеристики: 11–85 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ + 1-C₈ = 71.3–76.3%, 1-C₈ = 34.1–43.2%, ПЭ = 4.2–8.6%.

В патенте [71] приводятся данные, полученные при проведении олигомеризации в присутствии каталитических систем Cr(асас)₃/L/ММАО-3А в

среде ТМР. В качестве новых лигандов предложены соединения **106**, **117–121**, **125**, **126**, у которых атомы фосфора имеют заместители, представляющие собой сопряженные ароматические системы с гетероатомами. Приводятся также данные опытов для катализаторов, содержащих **96**, **122**, **123**, **124**. В зависимости от условий и используемого лиганда можно варьировать соотношение 1-C₆/1-C₈ в сторону три- или тетрамеризации.

Каталитическая система с лигандом **119** за 14 мин реакции показала очень высокую активность (8000 кг г⁻¹ ч⁻¹), хорошую селективность по октену-1 (1-C₈ = 66.2%, 1-C₆ + 1-C₈ = 86.5%) и низкое полимерообразование (ПЭ = 0.2%) (табл. 1, 12). Близкие характеристики имел катализатор, содержащий **118** (6500 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₈ = 63.8%, 1-C₆ + 1-C₈ = 85.5%, ПЭ = 0.3%). В присутствии систем, содержащих лиганды **117**, **118**, **120**, **125**, **126**, олигомеризация (1-C₆ + 1-C₈ = 86.2–90.7%, 1-C₆ = 43.3–75.7%) при повышенной температуре (100°C) протекала с достаточно высокой активностью (790–3700 кг г⁻¹ ч⁻¹) и ПЭ = 0.6–1.7% (табл. 1, 25 и 30). При такой температуре в среде MeCu катализатор на основе **96** за 8 мин реакции проявил очень высокую активность (6800 кг г⁻¹ ч⁻¹) (табл. 1, 40).

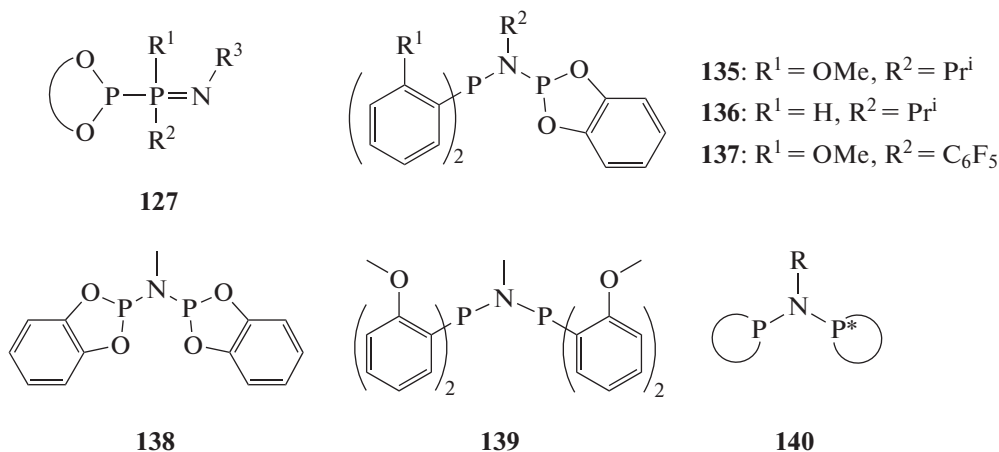


Помимо системы на основе **125** известны и другие катализаторы, содержащие лиганды, у которых один или оба атома фосфора входят в состав гетероциклических структур.

Исследователи фирмы "Shell" в заявке на патент [72] (включен в рассмотрение, т.к. он не упоминался в ранее опубликованных обзорах) отмечают, что с точки зрения промышленного производства альфа-олефинов приемлемыми являются давление и температура, не менее 3 МПа и 70°C соответственно, и приводят результаты олигомеризации для каталитических систем $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{L}/\text{MAO}$ в среде толуола. В качестве лигандов применялись соединения **128**, а также эквимольная смесь **128**/(2- $\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4$) $_2$ P-Cl, **129** (содержал эквимольное количество (2- $\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4$)(Ph)P-Cl), **130**, **131** (содержал 20% $(\text{Bu}^i)_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(o\text{-фенилендиокси})$), **132** (содержал эквимольное количество (2- $\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4$) $_2$ P-Cl), **133**, **134** на основе P-P=N

структуры (**127**), и **105**, **135–139**, на основе P-N-P структуры.

Предполагается, что лиганды, имеющие в основе P=P=N структуру, могут находиться преимущественно в одной из форм: $(\text{R}^1)_2\text{P}-\text{P}(\text{R}^2)_2=\text{NR}^3$ или $\text{N}(\text{R}^3)=(\text{R}^1)_2\text{P}-\text{P}(\text{R}^2)_2$, — а в присутствии соединения хрома существует равновесие $(\text{R}^1)_2\text{P}-\text{P}(\text{R}^2)_2=\text{N}-\text{R}^3 \leftrightarrow \leftrightarrow (\text{R}^1)_2\text{P}-\text{N}(\text{R}^3)-\text{P}(\text{R}^2)_2 \leftrightarrow \text{N}(\text{R}^3)=(\text{R}^1)_2\text{P}-\text{P}(\text{R}^2)_2$. В подавляющем большинстве случаев катализаторы применяли при 70–100°C и 1.5–5 МПа. При использовании систем, содержащих **128**, **132**, **135**, авторам удалось получить смеси гексена-1 и октана-1 ($1-\text{C}_6 + 1-\text{C}_8 = 83.9\text{--}91.0\%$, $1-\text{C}_6 = 41.5\text{--}52.4\%$) при очень низком полимерообразовании ($\text{ПЭ} < 0.1\%$), достаточно высокой чистоте олефинов ($\alpha\text{-C}_6$, $\alpha\text{-C}_8 = 97.1\text{--}98.6\%$) и активности 41–171 $\text{кг г}^{-1} \text{ч}^{-1}$.



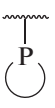
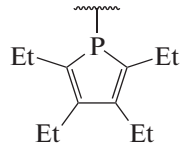
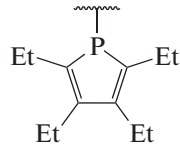
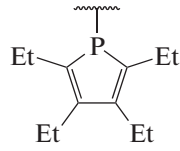
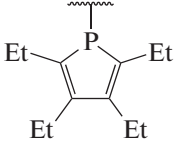
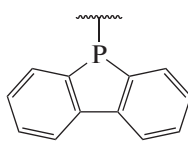
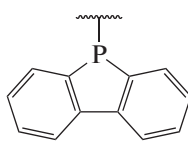
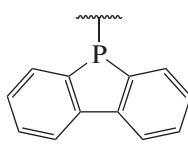
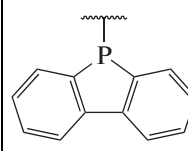
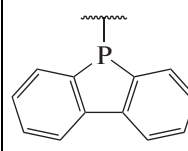
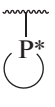
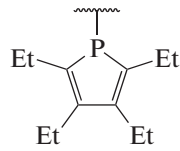
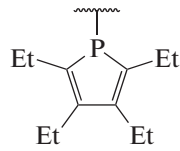
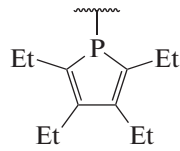

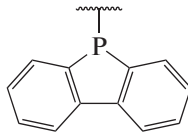
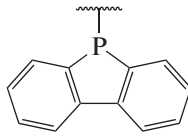
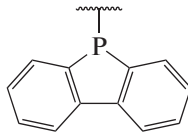


Исследователи группы F. Wass синтезировали серию PNP лигандов **141–149**, содержащих фосфолильные или дибензофосфолильные заместители при атоме азота [73]. Эти соединения были протестированы в составе систем $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{L}/\text{MAO}$ в качестве катализаторов олигомеризации этилена (время реакции 15 мин, среда – CuH). Для лигандов **141**, **142**, **143**, которые давали $1-\text{C}_6 + 1-\text{C}_8 = 78.8\text{--}92.0\%$, увеличение объема заместителя привело к росту $1-\text{C}_6$ (с 32.8% до 89.5%), общего содержания альфа-олефинов и активности (с 7 $\text{кг г}^{-1} \text{ч}^{-1}$ до 22 $\text{кг г}^{-1} \text{ч}^{-1}$), снижению доли октана-1 (с 46.0% до 2.5%) и ПЭ (с 20.6% до 4.6%).

Системы, включающие лиганды **145–149** с дибензофосфолильными заместителями, имели невысокую активность ($< 2 \text{ кг г}^{-1} \text{ч}^{-1}$) и в качестве продуктов реакции образовывался преимущественно ПЭ. Катализатор, содержащий несимметрично замещенный лиганд **144**, показал наи-

большую активность (29 $\text{кг г}^{-1} \text{ч}^{-1}$) и способствовал получению продукта с $1-\text{C}_6 + 1-\text{C}_8 = 93.2\%$, $1-\text{C}_6 = 62.4\%$ и ПЭ = 4.0%. Изученная в аналогичных условиях система на основе **105** при большей селективности по октену-1 была менее активна и давала большую долю ПЭ в продукте. Для катализаторов тримеризации на основе **139** и **143** наблюдалась примерно равная селективность по гексену-1 ($1-\text{C}_6 = 88.7\text{--}88.9\%$), но в случае бис(дифосфанил)амин получилась более высокая активность и меньшее содержание ПЭ.

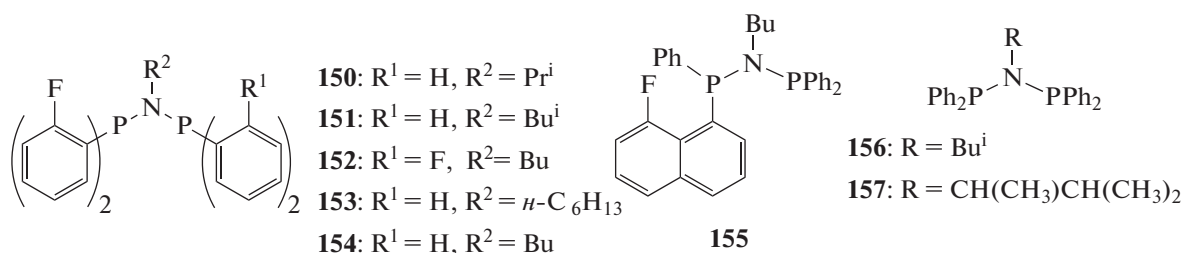
Одним из способов предотвращения образования полимера на стенках реактора является проведение процесса при повышенной температуре. Приведенные в патенте [74] данные описывают положительное влияние введения атомов фтора в орто-положения бензольных колец структуры $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{PPh}_2$ на активность катализаторов и полимерообразование при высокой температуре реакции.

Таблица 5. Заместители, применяемые в структуре 140

	141	142	143	144	145	146	147	148	149
R	Me	Et	Pr ⁱ	Pr ⁱ	Me	Et	Bu	Pr ⁱ	Pr ⁱ
									
									

Олигомеризация этилена проводилась на системах Cr(acac)₃/L/ММАО-3А в среде ТМР или MeCu при повышенных температурах 90–115°C и давлениях 4.5–7.5 МПа. При идентичных условиях (кроме продолжительности олигомеризации) системы на основе **104**, **151**, **154** проявили более высокие или равные значения 1-C₆ + 1-C₈, снижение полимерообразования и повышение активности по сравнению с системами с незамещенными лигандами **105**, **122**, **156** (несмотря на уменьшение времени реакции системы со фторированными лигандами давали

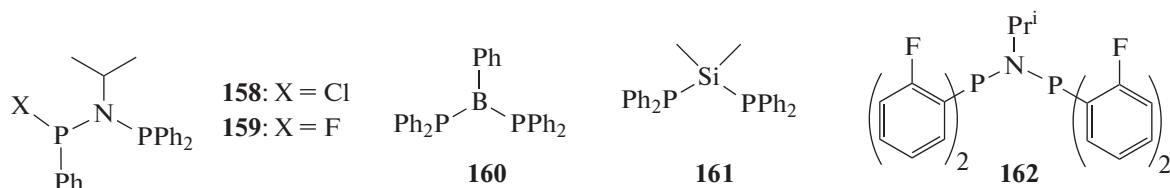
больше продуктов по массе в расчете на массу хрома). Использование же лигандов **105**, **122**, **156** позволило получать более высокие значения 1-C₈/1-C₆. Использование фторированных лигандов **104**, **150–155** в составе системы Cr(acac)₃/L/ММАО-3А (для **104** применялся также AlEt₃) при повышенных температурах способствует получению продуктов 1-C₆ + 1-C₈ = 71.3–88.8%, 1-C₈ = 30.2–54.1%, ПЭ = 0.9–12.4% с активностью порядка 1500–12600 кг г⁻¹ ч⁻¹ (табл. 1, 18).



В патенте [75] показано, что при проведении олигомеризации на системах Cr(acac)₃/L/ММАО-3А/ZnEt₂/H₂ в среде MeCu (L = **150**, **154**, 1,2-(Ph₂P)₂-C₆H₄) при повышенных температурах (90–100°C) после 5.5–12 ч работы непрерывном режиме на стенках реактора остается не более 2.4% от всего сформировавшегося ПЭ. При этом образующиеся полимерные продукты имели M_w ≤ 29000, M_n < 2000 и индекс течения расплава более 70 г/10 мин. В противоположность этому для системы, содержащей **156**, в аналогичных условиях при 60°C в реакторе после 6 ч работы осталось 44% полимера. Последний имел более высокие значения молекулярных масс и меньший индекс течения расплава. Образование полимера с низкой молекулярной массой, растворяющегося в реакционной среде при условиях олигомеризации, является

преимуществом с практической точки зрения, так как позволяет уменьшить затраты, связанные с удалением полимера из оборудования.

В патенте [76] рассматриваются каталитические системы, содержащие бис(фосфанил)(изопропил)аминные лиганды **158** и **159**, в которых, по крайней мере, с одним атомом фосфора связан атом галогена. На каталитической системе Cr(acac)₃/L/МАО в среде СуН при использовании **158** преимущественно осуществлялся процесс тетрамеризации этилена (1-C₈ = 66.8–68.5%, α-C₈ > 98.9%, 1-C₆ + 1-C₈ = 76.3–78.2%) при активности 66–96 кг г⁻¹ ч⁻¹ (продолжительность реакции 15–17 мин), содержание полимера в продуктах значительно (8.7–18.7%). Для системы с **159** в среде толуола активность не превышала 20 кг г⁻¹ ч⁻¹, и значение 1-C₆ + 1-C₈ было меньше 50%.



Y. Sun и др. применили в своих экспериментах для олигомеризации на системе $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{L}/\text{MAO}$ лиганды, имеющие не PNP, а PBP (**160**) или PSiP (**161**) структуры [77]. Однако такие катализаторы способствовали только неселективной олигомеризации этилена в среде толуола.

Ряд патентов описывает различные каталитические системы олигомеризации этилена, для формирования которых используются $\text{Cr}(\text{асас})_3$, фторированный лиганд **162** и MAO.

В работе [78] показано, что количество ПЭ, образующегося в ходе олигомеризации этилена на системе $\text{Cr}(\text{асас})_3/\mathbf{162}/\text{MAO}$ (среда – CuH или октен-1) может быть уменьшено путем добавления водорода в смесь этилена с растворителем перед введением в реактор [79]. Для увеличения активности катализатора, содержащего те же компоненты, в среде CuH может быть использован ZnEt_2 (табл. 1, 8).

В патенте [80] предложен метод проведения олигомеризации этилена на системе соединение хрома/дифосфиновый лиганд/алюмоксан/борорганический соактиватор, при котором процесс олигомеризации начинают без борорганического соединения в присутствии хлорсодержащего ароматического растворителя. Соактиватор добавляют после достижения устойчивого режима протекания процесса (через 5–10 мин). При иницировании олигомеризации в присутствии борорганического соединения и AlEt_3 наблюдалась очень низкая активность. На системе $\text{Cr}(\text{асас})_3/\mathbf{162}/\text{MMAO-3A}/[(\text{OctD})_2(\text{Me})\text{NH}][\text{BArF}]$ в среде PhCl были достигнуты следующие показатели: $4142 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $\text{C}_6 = 22.3\%$, $\text{C}_8 = 67.2\%$, ПЭ = 1.8%.

В патенте [81] приводятся данные о том, что в системе $\text{Cr}(\text{асас})_3/\mathbf{162}/\text{MMAO-3A}/\text{AlEt}_3/\text{H}_2$ при проведении реакции в непрерывном режиме в среде CuH снижение доли продуктов C_{10+} возможно при ведении процесса при низкой концентрации хрома ($(0.3\text{--}5) \times 10^{-6} \text{ моль л}^{-1}$), интервале температур $30\text{--}70^\circ\text{C}$ и контроле концентрации продукта в реакторе (предпочтительный диапазон 2–25 мас. %) (табл. 1, 6).

В качестве активатора селективной олигомеризации этилена часто используется MAO, который является дорогим реактивом. Обычно его используют в виде раствора в толуоле, однако по-

следний является нежелательной реакционной средой из-за токсичности, поэтому применяется также модифицированный MAO (MMAO), полученный гидролизом AlMe_3 и триалкилов с более длинными углеводородными цепями. Для решения проблем дороговизны MAO и замены токсичного толуола в патенте [82] описан синтез MAO путем гидролиза AlMe_3 в среде октена-1. Применение такого активатора в составе каталитической системы $\text{Cr}(\text{асас})_3/\mathbf{162}/\text{MAO}$ олигомеризации этилена в среде октена-1 позволяет получить гексеновую и октенную фракции ($1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 75.2\text{--}78.8\%$, $1\text{-C}_8 = 50.2\text{--}53.2\%$) с высоким содержанием альфа-олефинов ($\alpha\text{-C}_6 = 99.9\text{--}100.0\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 98.1\%$). Однако активность системы относительно невысока ($162\text{--}266 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), и продукт содержал более 4.0–8.7% полимера.

В качестве активатора авторы [83] вместо коммерческого раствора MAO в толуоле предложили применять MAO, полученный при взаимодействии Ph_3COH с AlMe_3 в *o*-ксилоле (90°C , 24 ч). Применение такого MAO позволило для каталитической системы олигомеризации этилена $\text{Cr}(\text{асас})_3/\mathbf{162}/\text{MAO}$ уменьшить долю образующегося полимера с 1.5% до 0.3–0.4%. Эти катализаторы характеризуются высокими значениями селективности по октену-1 и позволяют получать высокочистые олефины: $1\text{-C}_8 = 73.7\%$, $1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 89.6\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 99.7\%$, $\alpha\text{-C}_8 = 99.3\%$ (табл. 1, 5).

Известно о применении комбинации MAO и AlEt_3 для активации $\text{Cr}(\text{асас})_3/\mathbf{162}$ [84]. Например, в случае проведения реакции в среде CuH замена половины (в пересчете на Al) MAO на AlEt_3 позволила достичь трехкратного повышения активности катализатора (до $2879 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), снижения количества образующегося полимера с 11 до 1.5% и роста доли C_8 с 65.9 до 71.9%.

T. Wang и др. [85] изучили возможность замены части дорогостоящего MAO в каталитической системе $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{L}/\text{MAO}$ ($\text{L} = \text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2]_3$) на более дешевые алюминийорганические соединения: AlMe_3 , AlEt_3 , $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$, $\text{Al}(\text{н-C}_6\text{H}_{13})_3$, AlEt_2Cl , AlEtCl_2 . При MAO/Cr = 100 введение в систему различного количества AlMe_3 , AlEt_3 или $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$ позволило достичь показателей очень близких к

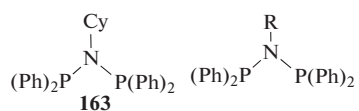
результатам, полученным для MAO/Cr = 300 (4 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₆ + 1-C₈ = 94.6%, 1-C₈ = 51.2%). Присутствие Al(*n*-C₆H₁₃)₃ негативно отразилось на работе катализатора и привело к понижению активности до 2.7 кг г⁻¹ ч⁻¹. Введение в систему хлорсодержащих активаторов способствовало смещению направления реакции в сторону преимущественно тримеризации этилена, увеличению доли метилциклопентана в продукте и снижению суммарной селективности по альфа-олефинам.

Системы на основе PNP лигандов, AlEt₃ и содержащие слабокоординирующиеся анионы [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻, могут быть эффективными катализаторами селективной олигомеризации этилена с формированием продукта, состав которого очень близок к составу, полученному в присутствии MAO [86, 87]. Авторы работы [88] также применяли катализаторы, содержащие соединение [CrCl₂(THF)₄][Al{OC(CF₃)₃}₄]. Системы на основе [CrCl₂(THF)₄][Al{OC(CF₃)₃}₄]/L при активации AlMe₃ катализировали олигомеризацию этилена в среде PhCl с образованием гексена-1 (L = **139**, Al/Cr = 5-25) (табл. 1, 42) или смеси 1-C₆/1-C₈ (L = **105**, Al/Cr = 25). Однако для L = **105** наблюдалось значительное полимерообразование (ПЭ = 9.8%).

Обычно процессы три- и тетрамеризации этилена проводятся при максимально низком содержании примесей, таких как кислород, SO₂ и др., поскольку часто они негативно влияют на про-

цессы олиго- и полимеризации олефинов. В патенте [62] изучено влияние содержания O₂, SO₂ и N₂O в этилене на процессы олигомеризации. Наилучшие результаты, достигнутые путем применения окислителей, отражены в табл.1 под номерами 7, 10, 11, 21 и 41. Авторы изобретения отмечают, что при добавлении в систему кислородсодержащих соединений можно достичь повышения стабильности и активности катализатора и уменьшения полимерообразования. При этом существует узкий интервал содержания окислителя в этилене, в пределах которого наблюдается их положительное влияние (0.16–1.45 ppm (ppm)).

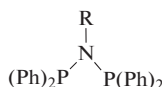
В патенте [89] рассмотрены каталитические системы типа [LCrCl₃]₂/MMAO-3A/H₂ или Cr(асас)₃/L/MMAO-3A/H₂, где L – один из бис(дифосфанил)аминов **105**, **163–166**. Для получения катализатора соединение хрома и лиганд (или [CrCl₃L]₂) смешивали, затем к смеси добавляли MMAO-3A и выдерживали при определенной температуре заданное время. Имеются примеры, показывающие влияние используемого соединения хрома, температуры и времени старения смеси, природы лиганда, отношения Al/Cr, растворителя, используемого для старения, и температуры процесса на активность катализаторов и состав получаемых продуктов. Один из наилучших результатов был получен при использовании **163**: 988 кг г⁻¹ ч⁻¹, 1-C₈ = 68.2%, 1-C₆ + 1-C₈ = 86.1%, α-C₆ = 79.3%, α-C₈ = 99.0%, ПЭ = 0.02%.



164: R = *n*-C₆H₁₃

165: R = CH(CH₃)Prⁱ

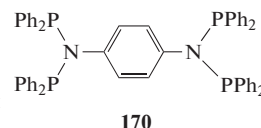
166: R = 2-Prⁱ-6-Me-C₆H₃



167: R = циклопропил

168: R = циклопентил

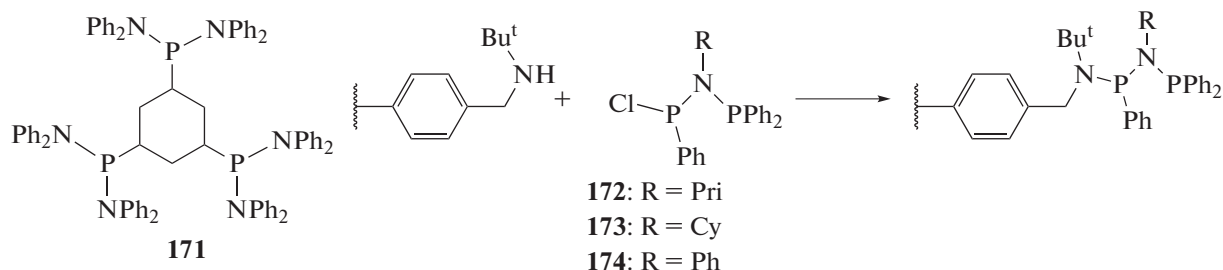
169: R = 9H-флуорен-9-ил



170

Известны каталитические системы типа CrX₃/L/AlR₃/Mod (X = O(O)C(CH₂)₄CH(CH₃)₂, Cl · THF, асас, ЕН; L = **105**, **167–170**; R = Me, Et, Pr, Bu, Buⁱ; Mod = CHCl₂–CHCl₂, CHBr₂–CHBr₂, CH₃OCH₂CH₂OCH₃, CH₂Cl–CH₂Cl, 1,4-Cl₂–C₆H₄), которые формируются смешением указанных компонентов и SiO₂ в углеводородном растворителе [90]. Такие катализаторы вели селективную тримеризацию этилена (1-C₆ > 95%) с низким полимерообразованием (ПЭ < 0.1%) и активностью 308–1231 кг г⁻¹ ч⁻¹ (табл. 1, 43). При этом образующийся полимер не прилипает к стенкам реактора, что является очень важным с практической точки зрения.

Т. Jiang и др. изучили влияние температуры, давления, Al/Cr на процесс олигомеризации этилена на системе Cr(асас)₃/171/MAO (среда – СуН) [91]. В ходе исследований было установлено, что формирующийся в качестве побочного продукта ПЭ имеет очень широкое ММР (M_w/M_n > 70); а применение лиганда **171** обеспечивает получение более стабильной во времени системы по сравнению с **105**. Наилучшие в работе значения селективности (1-C₆ + 1-C₈ = 6.0%, 1-C₈ = 61.8%, ПЭ = 0.9%) удалось получить при активности 23 кг г⁻¹ ч⁻¹. Большие значения активности были достигнуты при более высокой доле полимера (ПЭ ≥ 3.3%) и меньшей селективности по октену-1.



Для промышленного производства интерес представляют нанесенные катализаторы. В работе [92] описано получение закрепленных на функционализированном сополимере Меррифилда (сополимер стирола, дивиниленазола и хлорметилстирола) лигандов **172–174**. При олигомеризации этилена в среде MeCu системы $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MMAO-3A}$, содержащие такие лиганды, продемонстрировали относительно невысокую активность ($<25 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$). Основными продуктами были C_6 -олигомеры ($>80\%$) с преобладанием в них метилциклопентана и метиленициклопентана. Гомогенные системы, содержащие бис(дифенилфосфанил)амины (с теми же R), превосходили катализаторы с закрепленными лигандами по своим показателям в олигомеризации этилена.

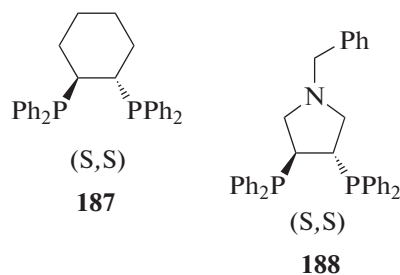
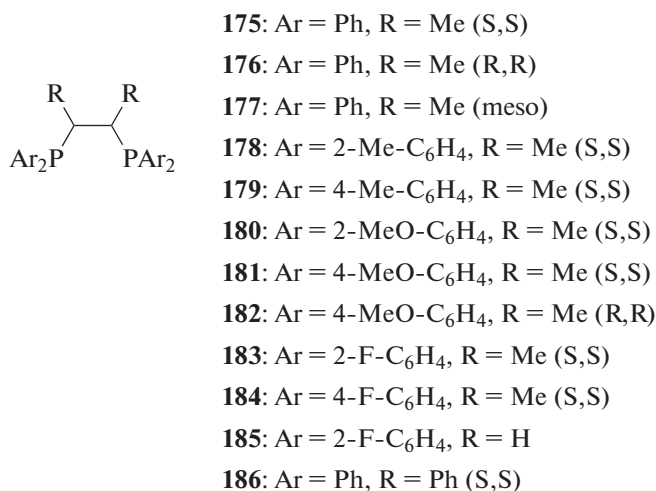
В работах [93–95] изучено влияние структуры и природы носителей на работу нанесенных катализаторов на основе $\text{Cr}(\text{acac})_3/\mathbf{105}$ в среде CuH. В качестве активатора использовался MAO. В ряде случаев нанесенные катализаторы (табл. 1, 14 и 24) превосходили по селективности и/или активности гомогенные системы.

Системы на основе лигандов с РССР-структурой. Ранее было показано, что катализаторы на основе лигандов с РССР структурой могут эффективно вести олигомеризацию этилена в направлении три- и тетрамеризации [3, 4, 6, 9, 96]

Обычно наилучшие результаты на системах с подобными лигандами получаются при использовании предварительно синтезированных ком-

плексов хрома, например, $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{L}]_2$, $[\text{CrX}_2\text{L}]$ (X = acac, EN), $[\text{CrCl}_3(\text{THF})\text{L}]$, а не смесей соединения хрома и лиганда [96–99]. В последнем случае наблюдается ухудшение нескольких из следующих показателей: активность, полимерообразование, селективность. Поэтому ниже рассматриваются результаты, полученные на предварительно синтезированных соединениях хрома с РССР лигандами.

Известно несколько последних работ [97, 98, 100], описывающих результаты для каталитических систем на основе производных бис(дифенилфосфанил)этана с одинаковыми заместителями у атомов углерода РССР структуры и бензольных колец. В зависимости от используемых условий и применяемого лиганда в присутствии MAO или модифицированных марок MAO в среде CuH или MeCu они могут способствовать процессу образования смесей гексена-1 и октена-1 с преобладанием одного из олефинов или примерно равным их содержанием (**175–177**, **179**, **181–184**, **186**, **187**), либо преимущественно тетрамеризацию этилена в октен-1 (**175**, **179**, **184**) [97, 98, 100]. Лиганды с метокси- или метильными группами в *орто*-положениях всех бензольных колец (**178**, **180**) способствовали протеканию полимеризации этилена. Катализаторы, включающие **185**, **188**, давали продукты с пониженным содержанием альфа-олефинов ($1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 65.3\text{--}66.1\%$) и довольно высокой долей полимера ($\text{ПЭ} = 9.5\text{--}20.4\%$).



S. Kim и соавторы провели довольно подробное изучение различных катализаторов на основе РССР лигандов [98]. Они испытали комплексы $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{L}]_2$ с РССР лигандами **175–181**, **184** в среде MeCu при активации ММАО-12А. В работе приведены результаты опытов по изучению влияния температуры, давления, концентрации хрома и Al/Cr на олигомеризацию. Катализаторы на основе **175**, **176** при условиях, приведенных в работе, имели близкие показатели.

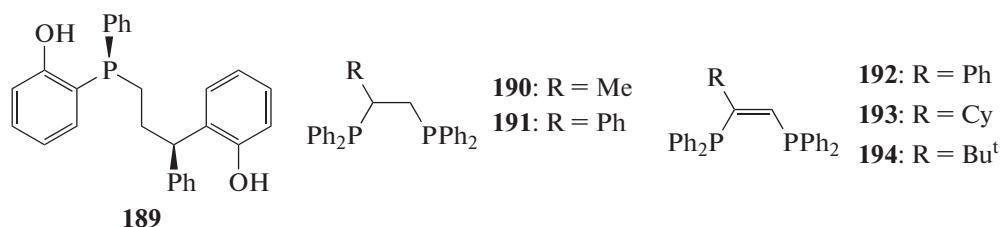
Если сравнивать характеристики остальных систем с катализатором на основе **175**, то можно заключить, что влияние того или иного введенного заместителя зависит не только от его природы, но и от температуры процесса, соотношения Al/Cr и концентрации хрома. При 45°C для катализаторов, включающих **175**, **176**, **179**, **181** были получены высокие значения активности $1790\text{--}3899 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ($1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 86.3\text{--}90.6\%$, $1\text{-C}_8 = 51.1\text{--}66.3\%$, ПЭ = $0.1\text{--}0.7\%$) (табл. 1, 13, 15 и 19). На примере **175** показано, что активность может быть увеличена до $4570 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ (табл. 1, 23). При 25°C для **179** удалось получить значение $1\text{-C}_8 = 77.4\%$ ($1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 86.8\%$, ПЭ = 1.9%) при активности $580 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, превосходящей активности остальных комплексов при этой температуре (табл. 1, 2).

Изучение кристаллической структуры соединений $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{175}]_2$, $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{176}]_2$ и $[\text{CrCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})\text{177}]$ показало, что первые два соединения, содержащие лиганды с одинаковой стереоконфигурацией атомов С в РССР цепи, имеют меньший P-Cr-P угол по сравнению с последним соединением. Для систем с РССР лигандами ранее было предположено, что существует зависимость между значением угла P-Cr-P и отношением $1\text{-C}_8/1\text{-C}_6$ в продуктах олигомеризации: уменьшение этого угла благоприятствует увеличению данного соотношения [96]. Для соединений хрома с **175** или **176** в основном получены большие значения $1\text{-C}_8/1\text{-C}_6$ по сравнению с комплексом, содержащим **177**.

Комплексы с РССР лигандами, ведущие олигомеризацию этилена, оказались более активными по сравнению с комплексом $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{105}]_2$. Результаты оптимизации структуры хромациклогептановых интермедиатов методом DFT позволили заключить, что в случае интермедиатов, содержащих **175** или **176**, расстояния P-Cr и разность между ними меньше, чем для интермедиата, образующегося из $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{105}]_2$. Это может быть причиной того, что катализаторы на основе соединений хрома с РССР лигандами являются более стабильными, и поэтому демонстрируют более высокую активность.

В патенте [100] раскрыты каталитические системы на основе лиганда **183** с РССР структурой, содержащей атомы фтора в *орто*-положениях бензольных колец. При олигомеризации в среде MeCu на системе $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{L}]_2/\text{ММАО-3А}$ ($\text{L} = \text{162}$, **183–185**) наибольшую активность ($742 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) проявила система с **183**, в которой в качестве основного продукта образовывались альфа-олефины с высокой чистотой олефиновых фракций ($1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 95.2\%$, $1\text{-C}_8 = 46.0\%$, $\alpha\text{-C}_6$, $\alpha\text{-C}_8 \geq 98.9\%$), при этом полимер практически отсутствовал (табл. 1, 26). Использование лиганда **162** привело к получению наименее активного катализатора. Для катализаторов $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{L}/\text{ММАО-3А}$ ($\text{L} = \text{175}$, **183**) в среде MeCu оказалось, что использование лиганда **175**, в котором атомы F отсутствуют, приводит к получению менее активной и селективной системы, по сравнению с **183**.

В случае использования систем $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{272}/\text{AlEt}_3$ и $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{189}/\text{MAO}$, содержащих лиганд с гидроксильными группами в *орто*-положениях двух бензольных колец бис(дифенилфосфанил)этана, преимущественным продуктом реакции был ПЭ ($76.2\text{--}93.8\%$) [65]. Однако в присутствии первого катализатора также образовалась высокочистая гексеновая фракция ($1\text{-C}_6 = 17.7\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 99.9\%$).



J. Zhang и др. по реакции $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ с несимметрично замещенными дифосфиновыми РССР лигандами **190–194** синтезировали комплексы, которые, вероятно, имеют биядерную структуру с хлорными мостиками $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{L}]_2$ [101]. По-

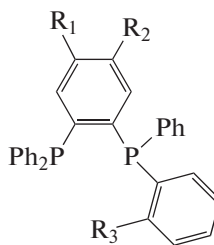
лученные соединения тестировались как катализаторы превращений этилена при активации ММАО-3А в среде MeCu . Также использовали комплексы с соединениями **105**, **175**, **195**, которые применялись для олигомеризации ранее.

Испытания каталитических систем в одинаковых условиях показали, что соединения хрома **191–193** в присутствии этилена давали преимущественно смеси гексена-1 и октена-1 с преобладанием последнего ($1-C_6 + 1-C_8 = 69.6–77.7\%$, $1-C_8 = 49.9–52.1\%$, ПЭ = 0.8–5.8%). Реакция этилена в присутствии катализатора на основе **194** протекала с примерно равной селективностью по этим олефинам. В целом, увеличение объема заместителя на РССР структуре способствовало снижению $1-C_8/1-C_6$. Самое высокое значение $1-C_8 = 62.6\%$ ($1-C_8 + 1-C_6 = 75.8\%$, ПЭ = 3.3%) отмечалось для **190** лиганда. Наибольшая активность ($1908 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) наблюдалась для комплексов с соединениями **193** и **194** (табл. 1, 16). Для некоторых соединений хрома приводятся данные исследований влияния температуры, давления, Al/Cr на процесс олигомеризации. В результате наибольшее значение активности ($4238 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ за 15 мин) и хорошая суммарная селективность по альфа-олефинам ($1-C_6 + 1-C_8 = 78.9\%$, $1-C_6 = 45.9\%$, $\alpha-C_6 = 87.6\%$, $\alpha-C_8 = 99.3\%$) при низком полимерообразовании (ПЭ = 0.3%) были получены на **194** (табл. 1, 28).

Несколько последних работ описывают катализаторы на основе 1,2-бис(дифенилфосфанил)бензола или его производных. При применении комплексов $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_n\text{L}]$, содержащих лиганды **195–198**, замена части MAO на AlMe_3 влияет на активность и селективность катализаторов (среда – MeCu) [99]. Системы на основе **195–197** имеют склонность к образованию преимущественно смеси гексена-1 и C_8 -олигомеров (состав фракции C_8 не указан), в то время как использование катализатора с **198** способствует селективной тримеризации этилена ($1-C_6 = 87.6–90.0\%$).

Известно об использовании смесей AlMe_3 и частично гидролизованного AlMe_3 для активации $[\text{CrCl}_3(\text{THF})\text{L}]$ ($\text{L} = \mathbf{198–201}$) [102]. Получаемые при этом системы, кроме содержащей **200**, позволили проводить селективный синтез гексена-1. В случае **200** наблюдалась неселективная олигомеризация этилена. На системе, содержащей **198**, при активности $9 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ удалось достичь низкого полимерообразования (ПЭ = 0.05%) и достаточно высокой селективности по тримеру ($1-C_6 = 90.7\%$, $\alpha-C_6 = 96.0\%$).

В патенте [103] описаны катализаторы, получаемые смешением комплекса $[\text{CrCl}_3(\text{THF})(\mathbf{199})]$ или $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\mathbf{199})]$ с MAO. В присутствии этилена данные катализаторы проявляют склонность к селективной тримеризации в гексен-1. Авторы отмечают, что активность остается постоянной в течение 30 мин реакции, и для системы на основе **199** она достигала $1914 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ($1-C_6 = 83.0\%$, $\alpha-C_6 = 98.6\%$, ПЭ = 1.6%) (табл. 1, 44).



195: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$

196: $R^1 = R^2 = \text{OMe}$, $R^3 = \text{H}$

197: $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$

198: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_2\text{OEt}$

199: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CHCH}_2$

200: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_2\text{NEt}_2$

201: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_2\text{SC}_8\text{H}_{17}$

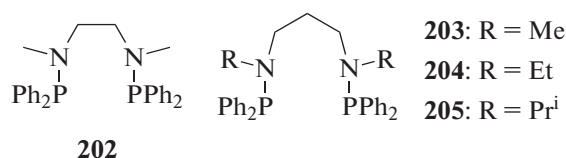
Бис-хелатный комплекс ($\text{L} = \mathbf{195}$) $[\text{CrCl}_2(\text{L})_2][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ при активации AlMe_3 в среде хлорбензола активность в олигомеризации этилена не проявил, что может указывать на необходимость использования в катализе монохелатных соединений [88].

Таким образом, за последние 6 лет разработан ряд новых каталитических систем на основе лигандов с РССР структурой, позволяющих вести олигомеризацию этилена с высокой активностью, низким полимерообразованием и получать с хорошей селективностью гексен-1, октен-1 или смеси этих соединений.

Системы на основе бидентатных аминоксидных лигандов. В работе [104] изучено применение лигандов **202–205**, содержащих углеводородные мостики между аминоксидными фрагментами, и показано, что структура лиганда, активатор и реакционная среда оказывали сильное влияние на состав образующихся олигомерных продуктов. В присутствии MAO (среда – толуол) процесс олигомеризации на этилена на системах $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{L}$ ($\text{L} = \mathbf{202, 205}$) был неселективным. В случае **202** при использовании MeCu в качестве среды и DMAO/ $[\text{CrCl}_2(\text{THF})_2]$ или сочетаний DMAO с AlR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, Bu}^i$) и $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ с активностью не более $3 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ получались в основном смеси гексена-1 и октена-1 с преобладанием одного из олефинов и без образования ПЭ. Для $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]/\mathbf{202}/\text{DMAO}$ наряду с гексеном-1 и октеном-1 образовалось 15% ПЭ.

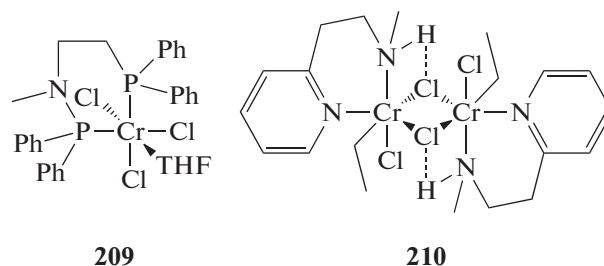
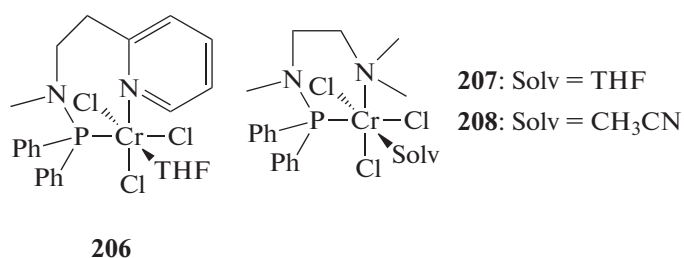
В аналогичных условиях системы на основе **203** давали большую долю октена-1 в олигомерном продукте по сравнению с **202**. В среде MeCu на системе $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]/\mathbf{203}/\text{DMAO}$ при 100°C достигнута селективность по октену-1 88% при активности $7.3 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Побочным продуктом реакции был только гексен-1, ПЭ отсутствовал. Наибольшая селективность $1-C_8 = 93\%$ ($1-C_6 + 1-C_8 = 100\%$) при активности $2 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ была получена для $[\text{CrCl}_2(\text{THF})_2]/\mathbf{204}/\text{DMAO}$ при 80°C (табл. 1, 1). Значительное влияние на состав продукта оказала концентрация катализатора: при повышении последней сначала наблюдался рост доли октена-1 в продукте, далее уже преимущественно образуется гексен-1, а затем система дает только статистическое распределение олефинов. Авторы связали это с наличием равновесий меж-

ду каталитически активными частицами. Активность системы $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]/\mathbf{203}/\text{DMAO}$ удалось повысить до $11 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ (80°C) путем введения в систему AlMe_3 ($1\text{-C}_8 = 80\%$, $1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 100\%$) (табл. 1, 3). Когда для активации применили DMAO/AlR_3 ($\text{R} = \text{Et}$, Bu^i), $\text{DMAO}/\text{ZnEt}_2$ в тех же условиях при высокой доле октана-1 наблюдалась либо более высокая доля ПЭ, либо меньшая активность. В случае $\text{DMAO}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ процесс характеризовался значительным содержанием полимера (ПЭ = 52%). Использование лигандов **204**, **205**, имеющих более объемные заместители, не позволило улучшить результаты.



Известно также о том, что лиганд **202** был модифицирован путем замены одной аминофосфа-

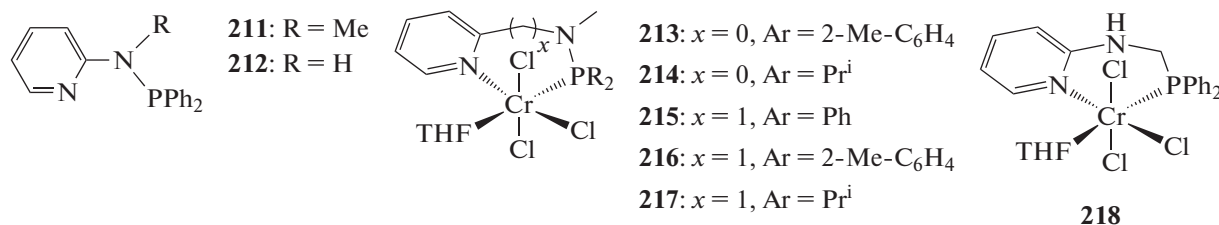
нильной группы на пиридиновый, аминный или фосфанильный фрагмент [105]. Комплексы хрома **206–209** с такими модифицированными соединениями были изучены как компоненты катализаторов превращения этилена. Соединения **206–208** при активации с помощью DMAO (**206–208**) или $\text{DMAO}/\text{AlEt}_3$ (**207**) в среде MeCu (**207**, **208**) или толуола (**206**) позволили получить гексен-1 и октен-1 с преобладанием последнего ($1\text{-C}_8 = 50\text{--}67\%$, $1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 62\text{--}90\%$). В качестве побочного продукта формировался только полимер (10–38%). Для систем **207/MAO** или **209/MAO** в среде толуола или **209/DMAO**, **209/DMAO/AlEt₃** в среде MeCu наблюдалась неселективная олигомеризация этилена. При взаимодействии **206** с 3 эквивалентами AlEt_3 был получен биядерный комплекс хрома **210**, который был неактивен в отсутствие активатора, а в присутствии MAO или DMAO осуществлял неселективное превращение этилена в олигомеры.



Позднее был расширен ряд катализаторов на основе пиридин-аминофосфанильных лигандов [106]. Системы $\text{CrX}_3/\mathbf{211}/\text{активатор}$ ($\text{X} = \text{Cl} \cdot \text{THF}$, асас, ЕН; активаторы: MAO , MMAO , DMAO , $\text{DMAO}/\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$, $\text{DMAO}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$), которые тестировались в среде MeCu или толуола, давали значительную долю ПЭ в продукте (49–100%) либо преимущественно смеси олигомеров со сравнительно невысокой долей гексена-1 и октана-1 ($1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 44.3\text{--}53.4\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 37\text{--}62\%$, $\alpha\text{-C}_8 = 70\text{--}77\%$, в работе приводятся доли олигомеров только в олигомерном продукте).

Комплекс хрома **213–215** (также использовался аналогичный комплекс, в котором один атом Cl замещен на Me), **216**, **217** были испытаны в среде толуола или MeCu в присутствии MAO . Эти катали-

заторы имели активность до $57 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ и давали ПЭ, его смеси с олигомерами или преимущественно олигомеры. В большинстве случаев среди образующихся олигомерных продуктов значительную мольную долю имели гексен-1 и октен-1. В случае **217** в среде циклогексана при активности $10 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ удалось достичь высокой доли альфа-олефинов в получаемой олигомерной смеси ($1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8 = 96.5\%$, $1\text{-C}_6 = 70.1\%$, $\alpha\text{-C}_6$, $\alpha\text{-C}_8 \geq 98\%$, ПЭ = 12%). Применение $\text{DMAO}/\text{AlEt}_3$ вместо MAO для активации **215** позволило не только значительно (с 80 до 53%) снизить долю полимера, но также отрицательно сказалось на содержании гексена-1 и октана-1 в олигомерном продукте.

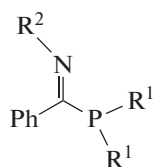
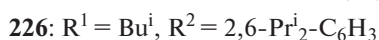
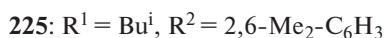
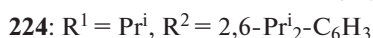
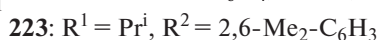
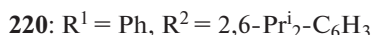
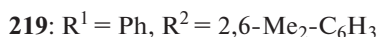


Катализаторы $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{AlEt}_3$ и $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MAO}$ в сочетании с лигандом **212**, у которого в отличие от **211** с атомом азота аминогруппы связан атом водорода, а не метильная группа, позволили получить только продукты со значительной долей полимера ($\text{ПЭ} = 52.4\text{--}85.7\%$) [65].

Комплекс **218**, содержащий лиганд, который в сравнении с **212** имеет дополнительный метиленовый мостик между атомом фосфора и атомом азота, в толуоле в присутствии MAO способствовал неселективной олигомеризации этилена [107]. Авторы предположили, что это связано с восстановлением хрома(III) до хрома(II). С целью получения комплекса хрома(I) была проведена реакция **218**, сформированного *in situ*, с $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$. Однако в результате образовался октаядерный гетерометаллический (6 атомов хрома и 2 атома алюминия) гидридный кластер, содержащий хром со степенью окисления II. В тех же условиях он способствовал неселективной олигомеризации этилена.

Рассмотренные в этом разделе каталитические системы на основе бидентатных аминоксифанильных лигандов способны осуществлять различные реакции с участием этилена: полимеризацию, неселективную и селективную олигомеризацию (с образованием преимущественно гексена-1, октена-1 или их смесей)

Системы на основе лигандов C P=C=N структур. J. Radcliffe с соавторами изучили систему $\text{Cr}(\text{EH})_3/\text{L}/\text{MMAO-3A}/\text{ZnEt}_2$ в метилциклогексане и показали, что при применении соединений **219–222** преимущественно образуются продукты полимеризации (ПЭ от 60.2 до 84.4%) [108]. Введение соединения **223** позволило вести преимущественно тетрамеризацию (активность $491 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, содержание $1\text{-C}_8 = 61\%$, $\text{ПЭ} = 9.8\%$), тогда как использование **224–226** способствовало селективной тримеризации: $797\text{--}2799 \text{ кг г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $1\text{-C}_6 = 83.6\text{--}97.2\%$, $\text{ПЭ} = 1.6\text{--}16.4\%$ (табл. 1, 45).



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На сегодня хромовые катализаторы составляют большую часть каталитических систем для селективного синтеза гексена-1 и/или октена-1. Их при-

менение позволяет варьировать состав альфа-олефинов с получением гексена-1 или смесей гексена-1 с октеном-1, либо преимущественно октена-1 при минимальном полимерообразовании ($<0.1\%$), меняя лиганд катализатора, реакцию среду или условия реакции. В табл.1 представлены основные данные по селективности, активности и др., рассмотренных в обзоре каталитических систем для три- и тетрамеризации этилена олигомеризации этилена за последние 6 лет.

Согласно приведенным данным, существует только одна система тетрамеризации (на основе бидентатного аминоксифанильного лиганда), селективность которой приближается по селективности к наиболее эффективным катализаторам тримеризации этилена в гексен-1 ($1\text{-C}_8 = 93\%$ без образования полимера) (табл. 1, 1), при этом ее активность является сравнительно низкой [104]. Безусловно, необходимо продолжение исследований, практическое и теоретическое изучение причин, обеспечивающих высокую селективность по октену-1. Однако в большинстве случаев значения $1\text{-C}_6 + 1\text{-C}_8$ для них не превышают 90%. В этой связи стоит отметить, что катализатор на основе фторированного РССР лиганда в определенных условиях позволил получить продукт с высоким суммарным содержанием альфа-олефинов и высокой чистотой гексеновой и октеновой фракций при отсутствии полимера (табл. 1, 26) [100].

Среди новых систем тримеризации стоит отметить катализаторы на основе фосфаниламидиновых соединений и гетерогенную систему с дифосфаниламином, имеющим циклопропильный заместитель, на которых при высокой активности может быть получена высокая селективность по целевому продукту и низкая доля ПЭ (табл. 1, 43) [90].

Обращает на себя внимание катализатор, содержащий известный дифосфаниламин с метокси-группами, для которого очень высокая активность была достигнута в присутствии оптимального содержания кислорода в используемом этилене (табл. 1, 41) [62].

Большую ценность составляют работы, в которых описаны самоактивирующиеся соединения, не требующие применения активатора, поскольку они могут быть наиболее близкими к каталитически активным интермедиатам по структуре и составу. Значения активности для таких катализаторов намного ниже по сравнению со значениями, достигнутыми на системах, которые активируют избытком алюминийорганических соединений. Стоит также отметить, что далеко не во всех работах приводятся данные об изменении активности и селективности катализатора во времени, хотя такая информация очень важна с практической и научной точек зрения.

Немалое значение имеют исследования, направленные на создание и изучение нанесенных

катализаторов олигомеризации. К настоящему времени этой проблеме было посвящено намного меньше работ, по сравнению с числом публикаций, описывающих гомогенные катализаторы.

И, конечно же, хромовые катализаторы, содержащие лиганды, которые ранее не применялись для проведения олигомеризации этилена, ждут своего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Breuil P.-A., Magna L., Olivier-Bourbigou H. // Catal. Lett. 2015. V. 145. P. 173
2. Dixon J.T., Green M.J., Hess F.M., Morgan D.H. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 3641.
3. Agapie T. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 861.
4. McGuinness D.S. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 2321.
5. Kinoshita S., Kawamura K., Fujita T. // Chem.–Asian J. 2011. V. 6. P. 284.
6. Belov G.P. // Pet. Chem. 2012. V. 52. P. 139 [Нефтехимия. 2012. Т. 52. С. 163].
7. Bryliakov K.P., Talsi E.P. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 2994.
8. Otero A., Fernandez-Baeza J., Lara-Sanchez A., Sanchez-Barba L.F. // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. P. 1806.
9. van Leeuwen P.W.N.M., Clement N.D., Tschan M.J.L. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 1499.
10. Zhu F., Wang L., Yu H. // Des. Monomers Polym. 2011. V. 14. P. 1.
11. Wass D.F. // Dalton Trans. 2007. V. 8. P. 816.
12. Hessen B. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 2004. V. 213. P. 129.
13. Forestière A., Olivier-Bourbigou H., Saussine L. // Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP. 2009. V. 64. P. 649.
14. Katla V., Du S., Redshaw C., Sun W.-H. // Rev. Catal. 2014. V. 1. P. 1.
15. Takeuchi D., Osakada K. Lecture Notes in Chemistry, V. 85. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 2014. P. 169.
16. Dagonne S., Fliedel C. Topics in organometallic chemistry, V. 41. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 2013. P. 125.
17. McGuinness D.S. Catalysis by Metal Complexes, V. 35. Springer Science + Business Media B.V. 2011. P. 1.
18. Reagen W.K. // Patent EP 0417477 B1. 1995.
19. Dixon J.T., Green M.J., Hess F.M., Morgan D.H. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 3641.
20. Khasbiullin I.I., Belov G.P., Vilms A.I. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 1158 [Изв. АН. Сер. хим. 2011. Т. 6. С. 1133].
21. Wang Y., Wang L., Chen J., Wang S., Yang Y., Chen Q. // React. Kinet. Mech. Catal. 2012. V. 106. P. 177.
22. Vilms A.I., Babenko I.A., Belov G.P. // Pet. Chem. 2014. V. 54. P. 128 [Нефтехимия. 2014. Т. 54. С. 131].
23. Khasbiullin I.I., Kharlampidi K.E., Belov G.P., Vilms A.I. // Pet. Chem. 2011. V. 51. P. 442 [Нефтехимия. 2011. Т. 51. С. 450].
24. Tang S., Liu Z., Yan X., Li N., Cheng R., He X., Liu B. // Appl. Catal. A. 2014. V. 481. P. 39.
25. Jiang T., Ji R., Chen H., Cao C., Mao G., Ning Y. // Chin. J. Chem. 2011. V. 29. P. 1149.
26. Zilbershtein T.M., Nosikov A.A., Kochnev A.I., Lipskikh M.V., Golovko A.K. // Pet. Chem. 2012. V. 52. P. 253 [Нефтехимия. 2012. Т. 52. С. 284].
27. Zilbershtein T.M., Lipskikh M.V., Kardash V.A., Suvorova V.V. // Patent US 0121435 A1. 2014.
28. Zilbershtein T.M., Lipskikh M.V., Nosikov A.A., Nesyn G.V. // Patent EP 2529832 A1. 2012.
29. Zilbershtein T.M., Kardash V.A., Lipskikh M.V., Suvorova V.V., Golovko A.K. // Pet. Chem. 2012. V. 52. P. 335 [Нефтехимия. 2012. Т. 52. С. 371].
30. Zilbershtein T.M., Kardash V.A., Suvorova V.V., Golovko A.K. // Appl. Catal. A. 2014. V. 475. P. 371.
31. Briggs J.R. // Patent US 4668838 A1. 1987.
32. Steele R.B., Katzakin A. // Patent US 3968135 A1. 1976.
33. Knudsen R.D., Abbott R.G., Kreischer B.E., Baralt E.J., Small B.L. // Patent WO 2007/024504 A1. 2007.
34. Sydora O.L., Knudsen R.D., Baralt E.J. // Patent US 0150642 A1. 2013.
35. Kreischer B.E., Knudsen R.D., Sydora O.L. // Patent EP 2349561 B1. 2014.
36. Makhaev V.D., Petrova L.A., Alferov K.A., Belov G.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. P. 1819. [Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. С. 1871].
37. Махаев В.Д., Петрова Л.А., Белов Г.П., Алферов К.А. // Патент RU 2553995 C1. 2015.
38. Jeon J.Y., Park D.S., Lee D.H., Eo S.C., Park S.Y., Jeong M.S., Kang Y.Y., Lee J., Lee B.Y. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 11004.
39. Sydora O.L. // Patent WO 2011/137027 A1. 2011.
40. Kolangara S.V., Haveman D., Vidjayacoumar B., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R. // Organometallics. 2015. V. 34. P. 1203.
41. Duchateau R., Licciulli S., Gambarotta S. // Patent WO 2014/069989 A1. 2014.
42. Vidyaratne I., Nikiforov G.B., Gorelsky S.I., Gambarotta S., Duchateau R., Korobkov I. // Angew. Chem., Int. Ed. 2009. V. 48. P. 6552.
43. Jabri A., Mason C., Sim Y., Gambarotta S., Burchell T., Duchateau R. // Angew. Chem., Int. Ed. 2008. V. 47. P. 9717.
44. Licciulli S., Albahily K., Fomitcheva V., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R. // Angew. Chem., Int. Ed. 2011. V. 50. P. 2346.
45. Skobelev I.Y., Panchenko V.N., Lyakin O.Y., Bryliakov K.P., Zakharov V.A., Talsi E.P. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2943.
46. Kreye M., Daniliuc C.G., Freytag M., Jones P.G., Walter M.D. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 9052.
47. Toulhoat H., Bruin T.D., Raybaud P. // Patent US 0137100 A1. 2011.
48. Toulhoat H., Fomena M.L., de Bruin T. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 2481.
49. Cicmil D., van Ravenhorst I.K., Meeuwissen J., Vantomme A., Weckhuysen B.M. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 731.
50. McGuinness D.S., Wasserscheid P., Keim W., Morgan D.H., Dixon J.T., Bollmann A., Maumela H., Hess F., Englert U. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 5272.
51. Mohamadnia Z., Ahmadi E., Haghghi M.N., Salehi-Mobarakeh H. // Catal. Lett. 2011. V. 141. P. 474.
52. Ahmadi E., Mohamadnia Z., Haghghi M.N. // Catal. Lett. 2011. V. 141. P. 1191.
53. Беспалова Н.Б., Чередилин Д.Н., Козлова Г.А., Дудин А.В., Афанасьев В.В. // Патент РФ 2470707 C1. 2012.
54. Albahily K., Gambarotta S., Duchateau R. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 4655.

55. Temple C.N., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R. // *Organometallics*. 2007. V. 26. P. 4598.
56. Albahily K., Shaikh Y., Ahmed Z., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R. // *Organometallics*. 2011. V. 30. P. 4159.
57. Carney M.J., Small B.L., Sydora O.L. // Patent WO 2015/094207 A1. 2015.
58. Sydora O.L., Small B.L., Carney M.J. // Patent US 8865610 B2. 2014.
59. Sydora O.L., Carney M.J., Small B.L., Hutshison S., Gee J.C. // Patent WO 2011/082192 A1. 2011.
60. Sydora O.L., Jones T.C., Small B.L., Nett A.J., Fischer A.A., Carney M.J. // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 2452.
61. Sydora O.L., Carney M., Small B.L., Gee J.C., Hutchison S. // Patent US 0221645 A1. 2014.
62. Hanton M.J., Smith D.M., Gabrielli W.F., Evans S.J. // Patent WO 2013/168103 A1. 2013.
63. Ewart S.W., Kolthammer B.W., Smith D.M., Hanton M.J., Dixon J.T., Morgan D.H., Debod H., Gabrielli W.F., Evans S.J. // Patent WO 2010/092554 A1. 2010.
64. Jiang T., Chen H., Cao C., Mao G., Ning Y. // *Chinese Sci. Bull.* 2010. V. 55. P. 3750.
65. Suttill J.A., Wasserscheid P., McGuinness D.S., Gardiner M.G., Evans S.J. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 2574.
66. Sa S., Lee S.M., Kim S.Y. // *J. Mol. Catal. A.: Chem.* 2013. V. 378. P. 17.
67. Mogorosi M.M., Maumela M.C., Overett M.J. // Patent WO 2014/181248 A1. 2014.
68. Zhou Y., Wu H., Xu S., Zhang X., Shi M., Zhang J. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 9545.
69. Gao X., Zoricak P. // Patent WO 2013/110170 A1. 2013.
70. Woehl A., Meiswinkle A., Boelt H., Mueller B.H., Mueller W., Peulecke N., Harff M., Al-Hazmi M.H., Al-Qahtani A. // Patent WO 2015/015402 A. 2015.
71. Maumela M.C., Mogorosi M.M., Mokhadinyana M.S., Overett M.J., Blann K., Holzapfel C.W. // Patent WO 2014/181247 A1. 2014.
72. De Boer E.J.M., van Der Heljden H., On Q.A., Smit J.P., van Zon A. // Patent WO 2008/077908 A1. 2008.
73. Stennett T.E., Hey T.W., Ball L.T., Flynn S.R., Radcliffe J.E., McMullin C.L., Wingad R.L., Wass D.F. // *ChemCatChem*. 2013. V. 5. P. 2946.
74. Overett M.J., Maumela M.C., Mogorosi M.M., Maumela H., Mokhadinyana M.S. // Patent WO 2013/168106 A1. 2013.
75. Overett M.J., Grobler E., Evans S.J., Blann K. // Patent WO 2013/168102 A1. 2013.
76. Gao X., Carter C.A.G. // Patent WO 2012/045147 A1. 2012.
77. Sun Y., Chen Y., Mao G., Ning Y., Jiang T. // *Chin. Sci. Bull.* 2014. V. 59. P. 2613.
78. Carter C.A.G., Chisholm P.S. // Patent WO 2011/140629 A1. 2011.
79. Jaber I., Carter C.A.G., Clavelle E., Krzywicki A., Jobe I.R., Chisholm P.S., Serhal K.E., Archer R.K., Bensenski K.W. // Patent WO 2011/130822 A1. 2011.
80. Brown S.J., Carter C.A.G., Chisholm P.S., Zoricak P., Golovchenko O. // Patent WO 2013/067620 A. 2013.
81. Zoricak P., Brown S.J., Chisholm P.S. // Patent WO 2014/094114 A1. 2014.
82. Carter C.A.G., Chisholm P.S., Brown S.J., Jaber I. // Patent WO 2012/051698 A1. 2012.
83. Brown S.J., Carter C.A.G., Jaber I., Jobe I.R., Chisholm P.S., Golovchenko O. // Patent WO 2012/142693 A1. 2012.
84. Brown S.J., Carter C.A.G., Chisholm P.S., Zoricak P., Golovchenko O. // Patent WO 2013/013300 A1. 2013.
85. Wang T., Gao X., Shi P., Pei H., Jiang T. // *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. P. 143.
86. 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. V. 26. P. 2782.
87. McGuinness D.S., Rucklidge A.J., Tooze R.P., Slawin A.M.Z. // *Organometallics*. 2007. V. 26. P. 2561.
88. Stennett T.E., Haddow M.F., Wass D.F. // *Organometallics*. 2012. V. 31. P. 6960.
89. Sydora O.L. // Patent WO 2012/092415 A1. 2012.
90. Wang G., Wang S., Yang Z., Qu J., Zhang B., Chen Q., Zhang D., Wang L., Wang Y., Yu B., Wang X., Huang F., Han X., Niu D., Sun S., Zhang W., Li H., Yan G. // Patent US 0310025 A1. 2012.
91. Jiang T., Tao Y., Gao X., Mao G., Chen H., Cao C., Ning Y. // *Chin. Sci. Bull.* 2012. V. 57. P. 1510.
92. Shoji M.L., Friedrich H.B. // *South African J. Chem.* 2012. V. 65. P. 214.
93. Shao H., Zhou H., Guo X., Tao Y., Jiang T., Qin M. // *Catal. Commun.* 2015. V. 60. P. 14.
94. Shao H., Li Y., Gao X., Cao C., Tao Y., Lin J., Jiang T. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 390. P. 152.
95. Shao H., Li Y., Gao X., Zhang B., Yi J., Jiang T., Li J. // *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*. 2014. V. 16. P. 45.
96. Overett M.J., Blann K., Bollmann A., de Villiers R., Dixon J.T., Killian E., Maumela M.C., Maumela H., McGuinness D.S., Morgan D.H., Rucklidge A., Slawin A.M.Z. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008. V. 283. P. 114.
97. Han T.-K., Kang S.-O., Kim S.-K. // Patent US 8829218 B2. 2014.
98. Kim S.-K., Kim T.-J., Chung J.-H., Hahn T.-K., Chae S.-S., Lee H.-S., Cheong M., Kang S.O. // *Organometallics*. 2010. V. 29. P. 5805.
99. Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Козлова Г.А., Сенин А.А., Чередилин Д.Н. // Патент RU 2525118 С1. 2014.
100. Han T.K., Jung M.S., Shin D.C., Lee H.S., Chae S.S., Han J.S. // Patent WO 2013/137676 A1. 2013.
101. Zhang J., Wang X., Zhang X., Wu W., Zhang G., Xu S., Shi M. // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 2311.
102. Чередилин Д.Н., Шелоумов А.М., Козлова Г.А., Сенин А.А., Хасбиуллин И.И., Беспалова Н.Б. // Патент RU 2549897 С1. 2015.
103. Чередилин Д.Н., Шелоумов А.М., Козлова Г.А., Сенин А.А., Хасбиуллин И.И., Беспалова Н.Б. // Патент RU 2549833 С1. 2015.
104. Shaikh Y., Albahily K., Sutcliffe M., Fomitcheva V., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 1366.
105. Shaikh Y., Gurnham J., Albahily K., Gambarotta S., Korobkov I. // *Organometallics*. 2012. V. 31. P. 7427.
106. Yang Y., Gurnham J., Liu B., Duchateau R., Gambarotta S., Korobkov I. // *Organometallics*. 2014. V. 33. P. 5749.
107. Alzamy A., Gambarotta S., Korobkov I., Murugesu M., Roy J.J.H.L., Budzelaar P.H.M. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 6073.
108. Radcliffe J.E., Batsanov A.S., Smith D.M., Scott J.A., Dyer P.W., Hanton M.J. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 7095.